



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

**Modelado y caracterización funcional en régimen dinámico de
sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.
Aplicación a supercondensadores y baterías de iones de litio**

Autora:

Sandra Patricia Castaño Solís

Directores:

Dr. Javier Sanz Feito

Dra. Lucia Gauchía Babé

Departamento de Ingeniería Eléctrica

Leganés, 2014

TESIS DOCTORAL

**Modelado y caracterización funcional en régimen dinámico de
sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.
Aplicación a supercondensadores y baterías de iones de litio**

Autora: Sandra Patricia Castaño Solís

Directores: Dr. Javier Sanz Feito

Dra. Lucía Gauchía Babé

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, de de

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a mis directores Javier y Lucía por darme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral y permitirme compartir la grata experiencia de trabajar con vosotros. Gracias por vuestra guía, apoyo, entusiasmo y paciencia durante todo este tiempo.

Doy las gracias a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Eléctrica. De forma especial quiero resaltar la colaboración de Eva y Angel, que siempre están atentos a ayudar. También agradecer a mis compañeros de despacho y de prácticas Diego, Ricardo, Rafael, Jorge e Ignacio por tantos buenos momentos y risas compartidas.

A mis amigos en Colombia y en España que siempre me animan en mis proyectos y aventuras. Gracias a Alex, Angela, Osmani, Ary, Miguel, Alejandra por estar siempre pendientes y sacarme de la burbuja de la tesis, cuando más lo necesitaba. A Tatiana, Aleja, Julieth muchas gracias por estar siempre allí aunque vivamos a 10.000 kms de distancia.

Quiero agradecer el cariño de Oscar y su familia. Gracias mi amor por compartir tu vida conmigo y hacer que cada día valga la pena vivirlo a tu lado. Por último quiero dedicar este trabajo a mis padres a los que debo todo lo que soy. En especial a mi papá por enseñarme que todo en la vida tiene solución menos la muerte.

RESUMEN

El modelo energético actual presenta una situación insostenible desde los puntos de vista medioambiental y económico. Las fuentes de energía renovables, son una alternativa que puede mejorar este complicado panorama energético. Sin embargo, la irregularidad en la generación asociada a estas fuentes de energía, las hace menos competitivas frente a las fuentes basadas en combustibles fósiles. Además, el uso de energía renovable no es suficiente para reducir el impacto medioambiental de los combustibles. Esto es debido a que el transporte es uno de los principales causantes de las emisiones de gases efecto invernadero y presenta una dependencia casi total de los derivados del petróleo.

Por estas razones, el uso de sistemas de almacenamiento electroquímico, se presenta cada vez más como una opción viable para su uso en sistemas de energía de respaldo en el caso de fuentes renovables de energía y como fuente principal de energía en el caso de vehículos eléctricos, gracias a los desarrollos que han experimentado tecnologías tales como los supercondensadores y baterías de iones de litio. Para integrar estos sistemas de almacenamiento en aplicaciones eléctricas de gran potencia es necesario conocer su funcionamiento y tener a disposición modelos que permitan simular el comportamiento real de estos dispositivos. Sin embargo, debido a la poca madurez de estas tecnologías no hay modelos ampliamente aceptados que permitan reproducir el comportamiento real de estos sistemas.

En esta tesis doctoral se aborda el modelado dinámico de sistemas de almacenamiento electroquímico de energía formados por celdas de supercondensadores y de baterías de iones de litio. Debido a que estos sistemas son utilizados en aplicaciones eléctricas y con el objetivo de que estos modelos puedan ser utilizados en plataformas de simulación, los modelos propuestos corresponden a circuitos eléctricos determinados a partir de medidas experimentales de dispositivos utilizados en aplicaciones reales disponibles en el mercado.

El punto de partida de la investigación es la comprobación experimental de los modelos utilizados por otros autores para simular el comportamiento de los sistemas de almacenamiento estudiados. Como resultado de estas pruebas se determina que los modelos basados en celdas individuales no permiten modelar de forma precisa el comportamiento dinámico de conjuntos de SCs conectados en serie y módulos de baterías de iones de litio.

A partir de los resultados experimentales de pruebas de caracterización de los sistemas estudiados en el dominio de la frecuencia se proponen modelos basados en unidades funcionales en lugar de celdas individuales para reproducir el comportamiento dinámico de sistemas de almacenamiento electroquímico de energía formados por celdas de supercondensadores y baterías de iones de litio. Los resultados de la comprobación experimental de los modelos basados en unidades funcionales muestran que estos modelos permiten reproducir con mayor exactitud el comportamiento real de los sistemas probados en comparación con los presentados por otros autores. A lo largo de esta tesis se desarrollan y justifican diferentes procedimientos de modelado basados en estas premisas, que pueden extenderse a cualquier tecnología de almacenamiento electroquímico basada en módulos compuestos por celdas individuales debido a la universalidad y reproducibilidad de las pruebas desarrolladas.

ABSTRACT

From an environmental and economic perspective, the current energy model is unsustainable. Energy from renewable sources provides an alternative that can improve this complicated scenario, but the irregular nature of generating these power sources makes them less competitive than those generated from fossil fuels. Moreover, the use of renewable energy does not sufficiently reduce the impact of fossil fuels, since transport is one of the main causes of greenhouse gas emissions and is almost entirely dependent on oil products.

For these reasons and thanks to technological advances made in recent years, electro-chemical energy storage is becoming an ever-more viable option in power systems used to back up renewable energy sources, and as a primary source of energy in electric vehicles. Supercapacitors and lithium batteries are of high scientific and technological interest. Knowledge of how these devices operate, and access to models that simulate their actual performance, are necessary for integrating such storage systems into high-power electrical applications. Yet the lack of technical maturity means that there are no generally accepted models for reproducing the actual performance of these systems.

This doctoral thesis will look into dynamic modeling for electro-chemical energy storage systems that consist of series connected supercapacitor cells and lithium-ion battery modules. Since these systems are used in electrical applications and with the aim of using these models in simulation platforms, the proposed models use electric power circuits resulting from experiments conducted on devices in real market applications.

The starting point for the research involves experiments to verify models used by other researchers for simulating the performance of the storage systems under study. The results of these tests demonstrate that models based on individual cells do not allow for precise modeling of the dynamic performance of SCs connected in series and of lithium-ion battery modules.

Based on results from research carried out to characterize systems in frequency domain experiments, models are put forward based on functional units instead of individual cells so as to reproduce the dynamic performance of electro-chemical energy storage systems consisting of series connected supercapacitor cells and lithium-ion modules. The research verifies that these models enable more precise modeling of the real performance of the systems tested than those put forward by other researchers. Different modeling procedures based on these premises are developed and explained throughout this thesis. Thanks to the universality and reproducibility of the experiments performed, they can be applied to any electro-chemical storage technology that is based on modules consisting of individual cells.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN.....	III
ABSTRACT	V
INDICE GENERAL.....	VII
INDICE DE FIGURAS	XI
INDICE DE TABLAS	XVII
LISTADO DE SIMBOLOS Y ACRONIMOS.....	XIX
INTRODUCCION.....	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.1. OBJETIVOS DE LA TESIS.....	6
2. CONCEPTOS GENERALES ACERCA DE LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO ESTUDIADOS.....	7
2.1. SUPERCONDENSADORES.....	7
2.1.1. Tipos de supercondensadores	8
2.1.2. Parámetros de los supercondensadores	13
2.1.3. Equilibrado de tensiones en cadenas de supercondensadores	14
2.1.4. Aplicación de los supercondensadores.....	17
2.2. BATERIAS DE IONES DE LITIO.....	17
2.2.1. Parámetros de las baterías de iones de litio.....	20
2.2.2. Protección de las celdas de iones de litio.....	22
2.2.3. Aplicaciones de las baterías de iones de litio	25
2.3. COMPARACION BATERIAS DE IONES DE LITIO Y SCS	26
3. ESTADO DEL ARTE	29
3.1. PROCEDIMIENTOS DE MODELADO.	30

3.1.1. TECNICAS DE MODELADO EN EL DOMINIO DEL TIEMPO .	30
3.1.2. TECNICAS DE MODELADO EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA	34
3.2. MODELADO DE SCS CONECTADOS EN SERIE.....	40
3.3. MODELADO DE MODULOS DE CELDAS DE IONES DE LITIO.	46
3.4. CONCLUSIONES	62
3.4.1. Modelado de supercondensadores.....	62
3.4.2. Modelado de baterías de iones de litio	63
4. MODELADO DE CADENAS DE SUPERCONDENSADORES	65
4.1. MODELADO DEL CONJUNTO DE SCS EN SERIE A PARTIR DE UN MODELO INDIVIDUAL	66
4.1.1. Modelo red RC.....	67
4.1.2. Modelo del conjunto a partir del modelo individual de EIS.....	67
4.1.3. Verificación experimental de los modelos.	68
4.2. MODELADO DE 6 SCS SERIE UTILIZANDO EIS.	71
4.2.1. Resultados experimento de EIS de 6 SCs serie.	73
4.2.2. Validación experimental del modelo 6 SCs en serie.	78
4.3. PROPUESTA DE UNA UNIDAD FUNCIONAL PARA MODELAR CADENAS SERIE DE SCS.....	79
4.3.1. Comparación del comportamiento en frecuencia de un SCs individual, 6 SCs en serie y la unidad funcional SCFU.....	80
4.3.2. Modelo de la unidad funcional SCFU	82
4.3.3. Validación experimental modelo SCFU.....	84
4.4. MODELADO DE LA CONEXIÓN SERIE DE 6SCS A PARTIR DE LA UNIDAD FUNCIONAL SCFU.	85
4.4.1. Validación del modelo del conjunto serie de 6 SCs a partir de la unidad funcional SCFU.....	86
4.5. CONCLUSIONES	87
5. MODELADO DE MODULOS DE CELDAS DE IONES DE LITIO.....	89
5.1. DETERMINACION DEL CIRCUITO EQUIVALENTE DEL MODULO POR MEDIO DE INTERRUPCION DE CORRIENTE.....	91
5.1.1. Descripción del procedimiento experimental.....	91
5.1.2. Análisis de resultados	93

5.1.3. Cálculo de los parámetros del circuito.....	97
5.2. CALCULO DEL ESTADO DE CARGA	104
5.2.1. Determinación relación OCV vs. SOC.....	104
5.2.2. Determinación relación capacidad disponible vs. corriente	105
5.3. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO.....	108
5.4. ANALISIS DE LA IMPEDANCIA DEL MODULO EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA EIS.	112
5.4.1. Descripción del experimento de EIS.	112
5.4.2. Análisis de resultados	113
5.4.3. Modelo incluyendo la impedancia determinada mediante EIS	117
5.5. PROPUESTA DE UNA UNIDAD FUNCIONAL PARA MODELAR MODULOS DE CELDAS DE IONES DE LITIO.	120
5.5.1. DESCRIPCION DEL MODULO PROBADO.....	121
5.5.2. DETERMINACION DE LA UNIDAD FUNCIONAL DEL MODULO	122
5.5.3. MODELADO DEL MODULO A PARTIR DE LA UNIDAD FUNCIONAL.....	126
5.6. CONCLUSIONES	132
6. CONCLUSIONES	135
7. APORTACIONES Y TRABAJOS FUTUROS	137
7.1. APORTACIONES ORIGINALES	137
7.1.1. Publicaciones y proyectos de investigación	138
7.2. TRABAJOS FUTUROS.....	139
8. BIBLIOGRAFIA	141

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Doble capa eléctrica. Fuente: http://docencia.udea.edu.co	7
Figura 2.2. Esquema de un EDLC. Fuente (Burke, 2000).....	10
Figura 2.3. Comportamiento del SC descargado y cargado. Fuente: (Atcitty, 2006)...	10
Figura 2.4. Embalaje cilíndrico de un SC. Fuente www.maxwell.com y (Atcitty, 2006)11	11
Figura 2.5. Circuitos de ecualización. Fuente: www.wima.com	15
Figura 2.6. Topologías circuitos de ecualización activos. Fuente: (Diab, 2006).....	16
Figura 2.7. Celda iones de litio. Fuente (Wakihara, 1998).....	19
Figura 2.8. Proceso carga descarga en una celda iones de litio. Fuente (Linden, 2001)20	20
Figura 2.9. BMS centralizado. Fuente (Andrea, 2010)	23
Figura 2.10. BMS modular. Fuente (Andrea, 2010).....	24
Figura 2.11. BMS maestro-esclavo. Fuente (Andrea, 2010).....	24
Figura 2.12. BMS distribuido. Fuente (Andrea, 2010).....	25
Figura 2.13. Módulos baterías de iones de litio. Fuente (Broussely, 2007) y www.motorpasionfuturo.com	25
Figura 2.14. Diagrama Ragone. Fuente: www.electronicdesign.com	27
Figura 3.1. Interrupción de corriente descarga. Fuente: (Gauchia, 2009)	32
Figura 3.2. Circuito equivalente sistema almacenamiento	33
Figura 3.3. Resultado voltamperometría cíclica. Fuente (Pell, 2001)	34
Figura 3.4. Prueba de EIS. Fuente: (Gauchia, 2009).....	35
Figura 3.5. Ejemplo de conexión analizador de impedancia. Fuente: (Solartron, 1996)36	36
Figura 3.6. Representación de R, L y C en el diagrama de Nyquist. Fuente (Gauchia, 2009)	37
Figura 3.7. Representación circuitos en el diagrama de Nyquist. Fuente (Barsoukov, 2005)	37
Figura 3.8. Diagramas de Nyquist impedancias de difusión. Fuente: (Jossen, 2006) ..	38
Figura 3.9. Impedancia ZARC. Fuente: (Barsoukov, 2005)	39

Figura 3.10. Diagrama de Nyquist ZARC. Fuente (Pupim, 2011)	40
Figura 3.11. Sistemas de tracción híbrida utilizados en (Bauman, 2008)	41
Figura 3.12. Modelos de SC y baterías de iones de litio usados en (Dougal, 2008)	41
Figura 3.13. Esquema montaje realizado en (Ortuzar, 2007)	41
Figura 3.14. Modelo individual (a) y modelo del conjunto (b) utilizados en (Uzunoglu, 2006)	42
Figura 3.15. Modelo individual (a) y modelo del conjunto (b) utilizados en (Frenzel, 2011)	43
Figura 3.16. Modelo individual (a) y esquema de la aplicación (b) utilizados en (Singo, 2008)	43
Figura 3.17. Comparación respuesta en frecuencia. (a). Condensador. (b). EDLC. Fuente: (Barsoukov, 2005) y (Gauchia, 2010)	44
Figura 3.18. Modelo de SC presentado por (Lajnef, 2007)	45
Figura 3.19. Modelo de SC presentado por (Rafik, 2007)	45
Figura 3.20. Modelo utilizado en (Gao, 2002). (a) Circuito. (b) resultados pruebas descargas	46
Figura 3.21. Resultados simulaciones (Gao, 2002). (a) Perfil de corriente. (b) Tensión celda	47
Figura 3.22. Circuito utilizado en (Dubarry, 2007)	48
Figura 3.23. Descarga vs. carga completa (Dubarry, 2007). (a) C/25. (b) C/3	48
Figura 3.24. Resultado validación del modelo (Dubarry, 2007)	49
Figura 3.25. Circuito utilizado en (He, 2011)	50
Figura 3.26. (a) Relación OCV vs. SOC. (b) Perfil de corriente de prueba. Fuente: (He, 2011)	50
Figura 3.27. Validación modelo (He, 2011). (a) Corriente. (b) Tensión experimental vs. modelo	51
Figura 3.28. Circuitos probados en (He, 2012)	51
Figura 3.29. Modelo propuesto por (Chen, 2006)	52
Figura 3.30. Pruebas interrupción de corriente realizadas en (Chen, 2006)	52
Figura 3.31. Validación modelo (Chen, 2006)	53
Figura 3.32. Modelo presentado por (Abu-Sharkh, 2004)	53
Figura 3.33. Resultados pruebas presentados en (Abu-Sharkh, 2004)	54
Figura 3.34. Comparación resultados presentados en (Abu-Sharkh, 2004)	54

Figura 3.35. Resultados EIS presentados en (a).(Zhang, 2004) (b).(Buller, 2005) (c) (Montaru, 2010) y (d) (Momma, 2012)	55
Figura 3.36. Modelo de módulo de baterías de iones de litio presentado por (Dubarry, 2009)	56
Figura 3.37. Simplificación de los módulos de baterías propuesta por (Wu, 2006).....	57
Figura 3.38. Modelo de celda de baterías de iones de litio utilizado en (Zhang, 2010)58	
Figura 3.39. (a) Configuración serie y (b) Configuración paralelo propuesta por (Zhang, 2010)	58
Figura 3.40. Modulo de 5 celdas utilizado en (Zhang, 2010).....	58
Figura 3.41. Modelo de celda de baterías de iones de litio utilizado en (Kim, 2011) ..	59
Figura 3.42. Montaje experimental utilizado en (Kim, 2011)	60
Figura 3.43. (a) Configuración serie y (b) circuito equivalente propuesto por (Kim, 2012)	61
Figura 4.1. Conexión 6 SCs en serie	66
Figura 4.2. Circuito equivalente red RC.....	67
Figura 4.3. Circuito equivalente 1 SC presentado en (Gauchia, 2010)	68
Figura 4.4. Circuito equivalente 1SC·6 a partir del modelos de 1 SC.....	68
Figura 4.5. Esquema de montaje verificación modelos 6 SCs	69
Figura 4.6. Perfil corriente 150 A.....	69
Figura 4.7. Tensión experimental vs. tensión modelos 1SCx6 y RC. Perfil 150A.	70
Figura 4.8. Perfil de corriente 50A.....	70
Figura 4.9. Tensión experimental vs. tensión modelos 1SCx6 y RC. Perfil 50A.	71
Figura 4.10. Esquema experimento EIS 6 SCs.....	72
Figura 4.11. Montaje EIS 6 SCs.....	73
Figura 4.12. Diagramas de Nyquist EIS 6 SCs en serie	74
Figura 4.13. Comparación diagramas de Nyquist 1 SC y 6 SCs en serie.....	75
Figura 4.14. Circuito equivalente 6 SCs propuesto	75
Figura 4.15. Comparación diagrama de Nyquist 6 SCs serie y circuito propuesto.	76
Figura 4.16. Modelo 6 SCs serie.	77
Figura 4.17. Comparación Uexp vs Umod 6SC-Perfil Caso 1.....	79
Figura 4.18. Comparación Uexp vs Umod 6SC Perfil Caso 2	79
Figura 4.19. Unidad funcional propuesta para modelar cadenas de SCs.....	80
Figura 4.20. Resultados EIS SCFU	81

Figura 4.21. Comparación diagramas Nyquist de 1 SC, 6 SCS serie y la SCFU	82
Figura 4.22. Circuito equivalente SCFU	82
Figura 4.23. Comparación respuesta en frecuencia SCFU y el circuito propuesto	82
Figura 4.24. Modelo SCFU	84
Figura 4.25. Comparación U_{exp} vs U_{mod} SCFU Perfil Caso 1	85
Figura 4.26. Comparación U_{exp} vs U_{mod} SCFU Perfil Caso 2	85
Figura 4.27. Modelo de la conexión 6 SCs serie a partir de la SCFU	86
Figura 4.28. Comparación U_{exp} vs U_{mod} 6x1SC, 3xSCFU, 6SCs. Perfil Caso 1	87
Figura 4.29. Comparación U_{exp} vs U_{mod} 6x1SC, 3xSCFU, 6SCs. Perfil Caso 2	87
Figura 5.1. Configuración módulo Li 7s8p MP176065.....	89
Figura 5.2. Esquema del modelo de una batería.....	90
Figura 5.3. Resultado prueba descarga.....	91
Figura 5.4. Resultado prueba carga	92
Figura 5.5. Evolución de la tensión durante el experimento	92
Figura 5.6. Montaje experimento de interrupción de corriente.	93
Figura 5.7. Proceso de descarga (izquierda) y proceso de carga (derecha).....	94
Figura 5.8. Descomposición area 2 proceso de descarga	95
Figura 5.9. Descomposición area 2 proceso de carga.....	95
Figura 5.10. Circuito del módulo interrupción de corriente	97
Figura 5.11. Valores asociados a los cálculos de los parámetros del circuito (a) descarga (b) carga	97
Figura 5.12. Evolución R_o durante el experimento	99
Figura 5.13. Evolución R_t y C_t durante el experimento	101
Figura 5.14. Evolución de α durante el experimento.....	103
Figura 5.15. Descarga continua (a) 20 A. (b) 40 A	106
Figura 5.16. Descarga discontinua a. 10 A (relajación 30 min), b. 50 A (relajación 45 min)	107
Figura 5.17. Descarga con regeneración a. 10%, b. 25%.....	107
Figura 5.18. Modelo módulo interrupción de corriente.....	108
Figura 5.19. Ciclo de conducción NEDC.....	109
Figura 5.20. Esquema montaje simulación ciclo de conducción NEDC.....	110
Figura 5.21. Perfil de corriente ciclo NEDC	110

Figura 5.22. Comparación de la tensión experimental y simulada del módulo.....	111
Figura 5.23. Detalle zonas 1, 2, 3 y 4 Figura 5.22.....	111
Figura 5.24. Esquema montaje EIS módulo probado.....	113
Figura 5.25. Resultados EIS módulo 7s8p	114
Figura 5.26. Circuito propuesto por (Andre, 2011b).....	115
Figura 5.27. Comparación diagramas Nyquist del módulo y del circuito propuesto por (Andre, 2011b)	116
Figura 5.28. Impedancia equivalente experimento EIS.....	116
Figura 5.29. Circuito equivalente módulo con la impedancia resultante de EIS.....	118
Figura 5.30. Modelo módulo incluyendo la impedancia EIS.....	118
Figura 5.31. Comparación tensión experimental y tensiones simuladas del módulo .	119
Figura 5.32. Detalle zonas 1, 2, 3 y 4 de la Figura 5.25	119
Figura 5.33. Comparación medida en bornes y cada conexión serie del módulo	120
Figura 5.34. Celda MP176065 Saft. Fuente: www.saftbatteries.com	122
Figura 5.35. Esquema de sistema de protección y control de una cadena serie	122
Figura 5.36. Resultados EIS elemento básico conexión serie	123
Figura 5.37. Resultados EIS cadena serie	123
Figura 5.38. Parámetros impedancia (a). elemento básico. (b). Cadena serie.....	124
Figura 5.39. Parámetros impedancia (a). Módulo. (b). Cadena serie	125
Figura 5.40. Circuito equivalente unidad funcional BFU	126
Figura 5.41. Resultados EIS conexión serie 1 y 2	127
Figura 5.42. Resultados EIS conexión serie 3 y 4	127
Figura 5.43. Resultado de la prueba de interrupción de corriente en descarga	128
Figura 5.44. Resultado de la prueba de interrupción de corriente en carga.....	129
Figura 5.45. Evolución α conexiones serie. a. descarga. b. carga	130
Figura 5.46. Comparación α (a). Módulo completo. (b). Conexiones serie	130
Figura 5.47. Modelo del módulo unidad funcional BFU	131
Figura 5.48. Comparación tensión módulo y tensiones simuladas modelos EIS y BFU	132

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	SCs comercializados por Maxwell Technologies. Fuente: www.maxwell.com	17
Tabla 2.2.	Comparación parámetros SCs y baterías iones de litio	26
Tabla 4.1.	Especificaciones BCAP 3000F –P270	66
Tabla 4.2.	Comparación f_{res} , ESR_DC y ESR_HF de 1 SC y 6 SCs serie.	74
Tabla 4.3.	Valores de los elementos del circuito 6 SCs para cada tensión de prueba	76
Tabla 4.4.	Valores de los elementos del circuito SCFU para cada tensión de prueba	83
Tabla 5.1.	Características del módulo probado	90
Tabla 5.2.	Cálculo R_o durante la descarga	98
Tabla 5.3.	Cálculo R_o durante la carga	99
Tabla 5.4.	Cálculo C_t y R_t durante la descarga.	100
Tabla 5.5.	Cálculo C_t y R_t durante la carga.....	101
Tabla 5.6.	Cálculo α durante la descarga.....	102
Tabla 5.7.	Cálculo α durante la carga.....	103
Tabla 5.8.	Relación OCV-SOC	105
Tabla 5.9.	Capacidad disponible pruebas de descarga continua y discontinua ..	107
Tabla 5.10.	Capacidad disponible descarga con recuperación	107
Tabla 5.11.	Valores elementos de la impedancia del módulo	117
Tabla 5.12.	Valores parámetros impedancia BFU.....	127
Tabla 5.13.	α conexiones serie prueba descarga	129
Tabla 5.14.	α conexiones serie prueba carga.....	129

LISTADO DE SIMBOLOS Y ACRONIMOS

A	Area superficial del electrodo.
C	Capacidad condensador
°C	Grados centígrados
c.c.	Corriente continua
CC	Corriente constante
C_{CPE}	Parámetro elemento de fase constante
Cd	Cadmio
C_{eq}	Capacidad equivalente
C_n	Capacidad nominal de una batería
C_{disp}	Capacidad disponible de una batería
Co	Cobalto
CV	Tensión constante
d	Separación capa iónica de un supercondensador
DC	Corriente continua
E	Energía
E_0	Tensión interna de una batería
E_s	Energía específica
E_{max}	Energía específica máxima

f	Frecuencia
Fe	Hierro
H	Hidrógeno
i	Corriente
I_c	Corriente de descarga
I_{sc}	Corriente de corto circuito
j	Variable compleja
L	Inductancia
Li	Litio
M	Masa de un elemento
Mn	Manganeso
n	Exponente del elemento de fase constante y número de elementos
Ni	Níquel
O	Oxígeno
P	Potencia eléctrica y Fosforo
PE	Polietileno
P_{max}	Potencia específica máxima
PP	Polipropileno
P_s	Potencia específica
Q	Carga eléctrica
R	Resistencia

R_e	Resistencia electrónica
R_{eq}	Resistencia equivalente
R_i	Resistencia iónica
R_{int}	Resistencia interna
R_o	Resistencia serie batería
R_s	Resistencia serie supercondensador
t	Tiempo
T	Temperatura
u	Tensión
u_{mod}	Tensión módulo de baterías
U_a	Diferencia de tensión zona no lineal circuito RC
U_o	Tensión de carga supercondensador
U_b	Tensión bornes de un elemento
U_{ohm}	Caída de tensión en una resistencia
U_{max}	Tensión máxima
W	Impedancia Warburg
Z	Impedancia
Z'	Parte real impedancia compleja
Z''	Parte imaginaria impedancia compleja
Z_w	Impedancia Warburg

Símbolos griegos

α	Parámetro que relaciona la dependencia de la capacidad con la corriente y el tiempo
Δu	Diferencia de potencial
σ	Coeficiente Warburg
ω	Vector de frecuencias de un diagrama de Nyquist
τ	Constante de tiempo

Acrónimos

BMS	Battery management system
BFU	Unidad funcional módulo celdas de iones de litio
CPE	Elemento de fase constante
DOD	Profundidad de descarga
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
ESR	Resistencia serie equivalente
OCV	Tensión de circuito abierto
SCFU	Unidad funcional conexión serie de supercondensadores
SOC	Estado de carga
SOH	Estado de salud
YARC	Impedancia compuesta por un CPE en serie con una resistencia
ZARC	Impedancia compuesta por un CPE en paralelo con una resistencia

INTRODUCCION

La necesidad de buscar alternativas energéticas que permitan disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, ha propiciado la investigación y desarrollo de fuentes alternativas de energía que permitan una transición hacia sistemas energéticos limpios sin la amenaza del agotamiento de las reservas de combustible y libres de emisiones de gases de efecto invernadero. Como resultado de estas investigaciones se han desarrollado en los últimos años sistemas de energía limpia a partir del uso de fuentes renovables de energía tales como el sol o el viento, entre otras. Además, los recientes avances en el desarrollo de vehículos eléctricos muestran un claro propósito de reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Sin embargo, estos desarrollos no son suficientes para disminuir o erradicar la dependencia energética de estos combustibles.

Por esta razón, el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía cobra interés desde el punto de vista científico y tecnológico. Los sistemas de almacenamiento electroquímico han centrado la atención de los investigadores en la última década debido a que nuevas tecnologías tales como supercondensadores o baterías se presentan como una alternativa energética técnica y económicamente viable en aplicaciones de gran potencia y de movilidad eléctrica. Para integrar este tipo de sistemas a estas aplicaciones es necesario conocer su funcionamiento y tener a disposición modelos que permitan simular el comportamiento real de estos elementos. Con este propósito se crea en el Depto. de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Carlos III de Madrid el laboratorio de sistemas de almacenamiento electroquímico de energía (LEESS).

El objetivo del laboratorio es llevar a cabo investigaciones que permitan integrar los sistemas de almacenamiento electroquímico de energía en aplicaciones eléctricas. Inicialmente las investigaciones realizadas se centraron en el modelado de elementos tales como, baterías de plomo, pila de combustible, celdas individuales de supercondensadores. Los modelos propuestos como

resultado de estas investigaciones permiten simular el comportamiento dinámico de los elementos probados con un buen nivel de exactitud.

La investigación realizada en esta tesis doctoral aborda el modelado de cadenas de supercondensadores en serie y módulos de baterías de iones de litio. Esta memoria presenta los resultados de esta investigación, tal como se explica a continuación. En el capítulo 1 se presenta el planteamiento del problema y los objetivos de la tesis. El capítulo 2 corresponde a los conceptos básicos de los sistemas de almacenamiento estudiados. Aunque la información presentada en este capítulo corresponde a la explicación de cada tecnología y está disponible en la literatura científica, se decidió incluirla porque esta investigación incluye temas fronterizos entre la química y la electricidad, por lo que clarificar y establecer conceptos y nomenclatura permite a los lectores de una u otra área facilitar el entendimiento del trabajo realizado. Este capítulo puede ser omitido por lectores expertos en el tema.

En el capítulo 3 se realiza la revisión del estado del arte de las tecnologías estudiadas. Los capítulos 4 y 5 explican los procedimientos de modelado, las pruebas realizadas y los modelos propuestos para reproducir el comportamiento dinámico de sistemas de almacenamiento electroquímico formados por conexiones serie de supercondensadores y baterías de iones de litio. Por último, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones del trabajo y en el capítulo 7 las aportaciones y los trabajos futuros.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El panorama energético actual a nivel global se presenta como un complejo escenario condicionado por varios factores, tales como: la reducción de la dependencia de combustibles fósiles, la reducción de las emisiones de gases efecto invernadero (Directiva 2009/28/CE), las previsiones de crecimiento de la demanda mundial de energía en los próximos años (DOE/EIA-0484, 2009). Por lo que se hace necesaria la búsqueda de alternativas energéticas eficientes y respetuosas con el medio ambiente que permitan mantener los niveles de desarrollo y calidad de vida actuales.

Una alternativa para mejorar este panorama es el uso de fuentes de energía renovables. Una fuente de energía renovable es aquella que proviene de un recurso energético natural virtualmente inagotable, porque su ritmo de consumo no es superior al de producción o regeneración de manera natural (Ortega, 2002), de tal manera que puede ser utilizada indefinidamente. Las fuentes de energía renovables más utilizadas para generación de energía son (Ortega, 2005): energía hidráulica, energía eólica, energía solar fotovoltaica y energía de la biomasa.

La mayor desventaja de este tipo de energías es su irregularidad debido a su origen intermitente y de difícil predicción a medio plazo. Los generadores de energía convencionales que hacen parte de un sistema eléctrico son fuentes de alimentación predecibles y continuas, características que cumplen las plantas que utilizan combustibles fósiles, gracias a la disponibilidad y facilidad de transporte de los combustibles.

Un modelo energético basado en una alta penetración de fuentes renovables, puede aproximarse a un sistema predecible y de abastecimiento de energía continuo introduciendo sistemas de almacenamiento de energía que permitan mejorar la estabilidad y fiabilidad del sistema, y evitar las pérdidas de producción o de carga por medio del almacenamiento de la energía producida en momentos de poca demanda que puede ser devuelta al sistema cuando se necesite.

La integración de sistemas de almacenamiento y fuentes de energía renovables es una alternativa tecnológica viable para empezar a reemplazar el uso de los combustibles fósiles en aplicaciones estacionarias (Vásquez, 2010). Existen varios tipos de sistemas de almacenamiento que pueden ser utilizados para este fin (Dell, 2001), (Evans, 2012):

- Almacenamiento de energía electromecánica: Energía potencial de bombeo y de aire comprimido, energía cinética (volantes de inercia).
- Almacenamiento electroquímico y magnético: Baterías o acumuladores eléctricos, bobinas magnéticas superconductoras, pilas de combustible, condensadores electroquímicos (supercondensadores).

Además de la generación de energía eléctrica, los combustibles fósiles presentan otro problema en el modelo energético actual debido a que el sector del transporte presenta una alta dependencia de los combustibles fósiles y es uno de los principales responsables de las emisiones de gases de efecto invernadero (IDAE, 2008).

Las investigaciones asociadas a mejorar y descubrir sistemas de almacenamiento de energía aplicadas a vehículos libres de emisiones han ido ganando terreno, y después de varios años de investigación los vehículos eléctricos empiezan a presentarse como una opción viable económica y técnicamente. Fundamentalmente, gracias a los avances tecnológicos en los sistemas de almacenamiento de energía utilizados en su diseño, que permiten ampliar la autonomía de conducción y reducir el coste de producción. Los sistemas de almacenamiento más utilizados en el diseño de vehículos eléctricos son (Khaligh, 2010): baterías, pilas de combustible y supercondensadores.

Actualmente, las baterías de NiHM y las basadas en tecnología de litio son las más utilizadas en el diseño de vehículos híbridos eléctricos. Algunos diseños incluyen supercondensadores (SCs) que actúan como sistema auxiliar de energía, para aportar potencia extra en el arranque y en las puntas de aceleración. Las baterías tienen altas densidades de energía y pueden almacenar la mayor parte de la energía del vehículo, y los SCs tienen altas densidades de potencia, una larga vida útil con un alto rendimiento y una respuesta rápida para la carga y descarga.

Los sistemas de almacenamiento electroquímico tales como baterías de iones litio y SCs son tecnologías que pueden ser utilizadas en aplicaciones estacionarias

y de movilidad eléctrica. Sin embargo, su comportamiento no se corresponde con una fuente convencional de energía que puede modelarse como una fuente de potencia y energía infinitas, porque la energía es limitada y está condicionada a los procesos químicos intrínsecos de estos elementos. Conocer la cantidad de energía durante un tiempo y condiciones determinadas (autonomía) de un sistema de almacenamiento, determinar la máxima potencia que el sistema puede aportar, predecir su vida útil, entre otras características, es determinante para utilizar dicho sistema en cualquier aplicación.

La reciente aparición de los SCs y las baterías de litio hacen que su estado de madurez con respecto a otras tecnologías tales como baterías de plomo o pilas de combustible sea mucho menor (Khaligh, 2010). Este hecho se ve reflejado en diferentes investigaciones realizadas en todo el mundo, que demuestran que el problema de predecir la respuesta y controlar la energía y potencia aportada por sistemas conformados por módulos de SCs y baterías de litio no está totalmente resuelto.

Por lo expresado anteriormente, el interés de esta tesis doctoral es el estudio de sistemas de almacenamiento constituidos por supercondensadores conectados en serie y módulos de baterías de iones de litio. Esta investigación se centra en la obtención de modelos basados en mediciones experimentales que permitan simular las características dinámicas (determinadas por los fenómenos electroquímicos de los elementos) y predecir el comportamiento de estos sistemas. El desarrollo de la investigación se realiza inicialmente con el estudio de cadenas de SCs en serie, debido al conocimiento previo del grupo de investigación del modelado de unidades de SC (Gauchia, 2010) y a la necesidad evidente de la conexión en serie para obtener tensiones totales utilizables en la práctica en dispositivos reales. Posteriormente se realiza el estudio de módulos de celdas de iones de litio.

Con el desarrollo de esta tesis doctoral se pretende que los modelos propuestos puedan ser utilizados para el dimensionado de los sistemas de almacenamiento estudiados en aplicaciones determinadas, o en plataformas de simulación que permitan modificar u optimizar el diseño de una instalación o de un sistema de almacenamiento. Además, que puedan servir de modelo de referencia en el caso de modelos de envejecimiento, algoritmos de determinación del estado de carga (SOC) y/o estado de salud (SOH), algoritmos para controlar

la energía y/o potencia aportada por los elementos en aplicaciones en tiempo real o en sistemas embarcados.

1.1. OBJETIVOS DE LA TESIS

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal determinar por medio de medidas experimentales modelos de cadenas de SCs en serie y conjuntos de baterías iones de litio que puedan reproducir las características dinámicas y simular la respuesta de estos sistemas. Estos modelos deben permitir reproducir el comportamiento del sistema real en plataformas de simulación y formar parte de algoritmos de determinación de SOC y SOH, monitorización y/o control de la energía y/o potencia de un sistema de almacenamiento basado en las tecnologías estudiadas. Para desarrollar este objetivo principal se realizarán los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las características de los modelos dinámicos de supercondensadores conectados en serie y de módulos de baterías de iones de litio que puedan ser obtenidos a partir de medidas experimentales y permitan reproducir el comportamiento real del sistema en plataformas de simulación y algoritmos de monitorización y control en aplicaciones embarcadas o en tiempo real.
- Definir los criterios que permitan estructurar y clarificar los procedimientos de modelado de cadenas de SCs conectados en serie y módulos de baterías de iones litio.
- Diseñar un conjunto coherente pruebas repetibles y de aplicación universal que permitan de forma experimental obtener e identificar los parámetros de los modelos de los sistemas estudiados. Estos ensayos se llevarán a cabo en el banco de pruebas del laboratorio de sistemas de almacenamiento electroquímico de energía del Depto. de Ingeniería Eléctrica de la Universidad Carlos III de Madrid (LEESS).
- Comprobar la validez de los modelos propuestos, implementados en Matlab/Simulink®, de forma experimental en el banco de pruebas del laboratorio LEESS.

2. CONCEPTOS GENERALES ACERCA DE LOS SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO ESTUDIADOS.

Para conocer los sistemas de almacenamiento objeto de esta investigación se van a considerar por separado cada una de las dos tecnologías de almacenamiento estudiadas en este trabajo: supercondensadores y baterías de iones de litio.

2.1. SUPERCONDENSADORES

Los supercondensadores (SCs) o también llamados condensadores electroquímicos, ultracondensadores o condensadores de doble capa, son elementos almacenadores de energía que al igual que los condensadores convencionales basan su funcionamiento en la separación de cargas que crean una diferencia de potencial entre dos electrodos separados por un electrolito. Sin embargo, esta diferencia de potencial se obtiene gracias a un fenómeno diferente, la doble capa eléctrica, que describe el comportamiento de las partículas cercanas a la interfase formada entre un material conductor de electrones (electrodo), inmerso en una solución conductora de iones (electrolito) en presencia de un campo eléctrico, y que puede aproximarse al comportamiento de un condensador de placas paralelas (Righmire, 1966), tal como se muestra en la Figura 2.1.

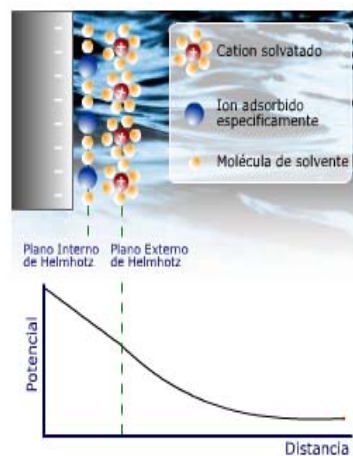


Figura 2.1. Doble capa eléctrica. Fuente: <http://docencia.udea.edu.co>

El primer condensador electroquímico fue realizado en General Electric Co. por Howard L. Becker y patentado en 1957 (Becker, 1957) como un condensador electrolítico de baja tensión (Low voltage electrolytic capacitor) pero no se tiene registro de si llegó a comercializarse. Posteriormente, en 1966, la Standard Oil Company patentó el “Electrical energy storage apparatus” diseñado por Robert A. Rightmire (Rightmire, 1966) quien explica la aplicación de la doble capa eléctrica en el funcionamiento del dispositivo.

En 1978 Standard Oil Company vende la licencia de esta tecnología a NEC (Nippon Electric Company) quienes desarrollan y comercializan los primeros “supercapacitors” que fueron usados inicialmente como memorias secundarias (back-up) en ordenadores. A partir de este momento estos dispositivos empezaron a ser utilizados en aplicaciones eléctricas debido a su mayor densidad de energía en comparación con condensadores convencionales, siendo a inicios de los años 90’s cuando se registra un aumento de las investigaciones científicas y tecnológicas que han dado como resultado el aprovechamiento de estos dispositivos como fuente alternativa o secundaria de energía en sistemas de alimentación de cargas críticas, vehículos eléctricos entre otras, así como la aparición de nuevos fabricantes que apuestan por el desarrollo de esta tecnología, siendo Maxwell Technologies Inc, Panasonic, NEC token y NESS Capacitor Company los más conocidos.

2.1.1. Tipos de supercondensadores

Autores como (Conway, 2003), (Halper, 2006), (Burke, 2007), (Kötz, 2000) clasifican a los supercondensadores dentro de tres clases: condensadores electroquímicos de doble capa, pseudocondensadores y condensadores híbridos. Esta clasificación se refiere a cómo se almacena la carga en el dispositivo. En el caso de los condensadores electroquímicos de doble capa el proceso es no faradaico, es decir, el almacenamiento de energía corresponde únicamente a un proceso electrostático y no se producen reacciones químicas entre los electrodos y el electrolito. En los pseudocondensadores el almacenamiento de energía se produce por transferencia de carga entre los electrodos y el electrolito producida por reacciones de oxidación-reducción (proceso faradaico). En los condensadores híbridos el almacenamiento de energía se produce por la combinación de procesos electrostáticos y faradaicos.

Condensadores electroquímicos de doble capa

Los condensadores electroquímicos de doble capa (EDLCs) están formados por dos electrodos y un electrolito. La capacidad del dispositivo depende principalmente de la capacidad específica (F/g) del material del electrodo, pero la tensión máxima de la celda y la resistencia dependen del electrolito (Burke, 2007). Por lo tanto, los EDLC pueden ser caracterizados según el tipo de electrolito y el tipo de material utilizado en el electrodo.

De acuerdo al tipo de electrolito los EDLCs pueden ser orgánicos o acuosos (Burke, 2000), (Halper, 2006). El electrolito orgánico utilizado comúnmente es el acetronitrilo (CH_3CN). La tensión máxima de estas celdas corresponde a 2.7 V. La conductividad de la celda es menor que en el caso de electrolitos acuosos debido a que presentan una resistencia mayor (Kötz, 2000). Por otra parte, el electrolito acuoso limita la tensión de la celda a 1.2 V, por lo que este tipo de SCs tienen una energía disponible mucho menor que al utilizar un electrolito orgánico (Kötz, 2000). Los electrolitos acuosos más utilizados son ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de potasio (KOH).

Los electrodos son construidos en materiales basados en carbono porque tienen un área superficial alta, un bajo coste y son fáciles de fabricar (Sharma, 2010), (Kötz, 2000). El material utilizado en los EDLCs disponibles en el mercado es el carbono activado porque presenta una capacidad específica alta (160 F/g en el caso de electrolito acuoso y 100 F/g para electrolito orgánico) (Burke, 2007). Sin embargo, debido a que su estructura es una compleja red de poros de diferentes tamaños, desde 10 hasta 500 Angstrom, no se aprovecha toda el área superficial porque el electrolito no puede fusionarse con los poros más pequeños (Halper, 2006), (Sharma, 2010). Para mejorar esta situación se presenta como alternativa el uso de aerogeles de carbono o nanotubos de carbono, debido a que en la fabricación de estos materiales se puede controlar el tamaño de los poros y la geometría de la estructura, con el objetivo de aumentar el área superficial del electrodo que se fusiona con el electrolito y por consiguiente aumentar la capacidad específica del dispositivo (Pandolfo, 2006), (Frackowiak, 2002).

Los desarrollos en ingeniería de materiales asociados a modernos procesos de fabricación han permitido construir EDLCs muy compactos y eficientes. Tal como se explicó anteriormente, estos dispositivos están constituidos por dos

electrodos, conformados por un colector de corriente sobre el cual se deposita un sustrato poroso, el electrolito que está comprimido entre los poros del sustrato, y una interfase que aísla eléctricamente la parte positiva de la negativa del elemento, pero que permite el intercambio iónico, como se muestra en la Figura 2.2. En la fabricación de estos supercondensadores se utiliza comúnmente una lámina de aluminio como colector de corriente, carbón activado altamente poroso para el sustrato y el electrolito puede ser orgánico o acuoso.

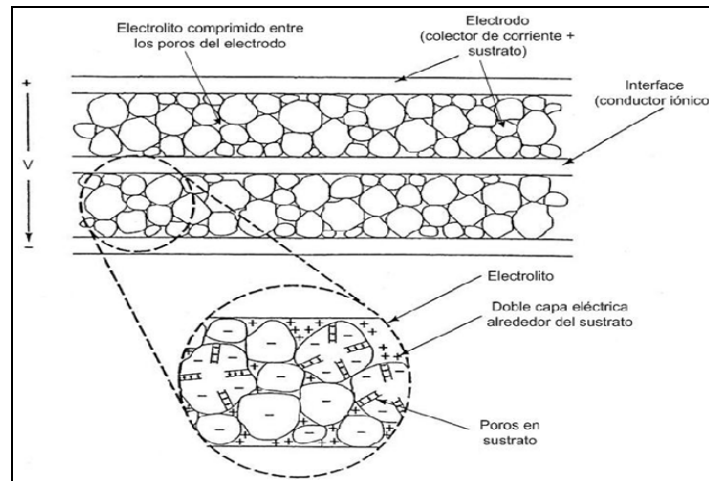


Figura 2.2. Esquema de un EDLC. Fuente (Burke, 2000)

Cuando el EDLC está descargado el electrolito facilita la formación tanto de aniones como de cationes en el interior del elemento. Una vez se aplica una tensión al dispositivo, los cationes son atraídos hacia el electrodo negativo y los aniones hacia el electrodo positivo, formando una capacitancia de doble capa entre los aniones y las partículas con carga positiva del electrodo positivo y entre los cationes y las partículas con carga negativa del electrodo negativo (Burke, 2000), tal como se muestra en la Figura 2.3.

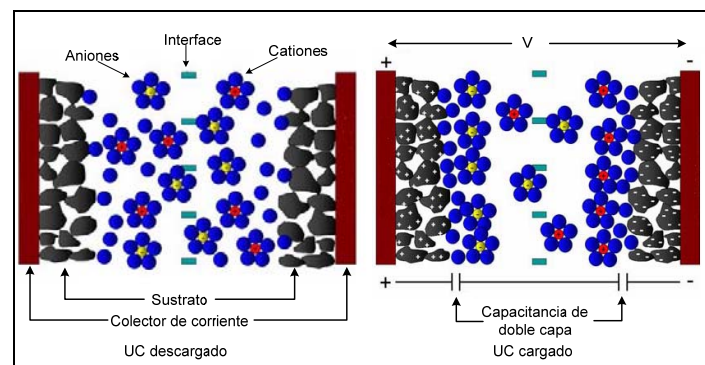


Figura 2.3. Comportamiento del SC descargado y cargado. Fuente: (Atcitty, 2006).

Para minimizar los costes de fabricación, aprovechar al máximo las propiedades de los elementos y optimizar el tamaño de los EDLCs, se utiliza comúnmente un sistema de embalaje cilíndrico o prismático, en la Figura 2.4 se presenta un esquema de embalaje cilíndrico.

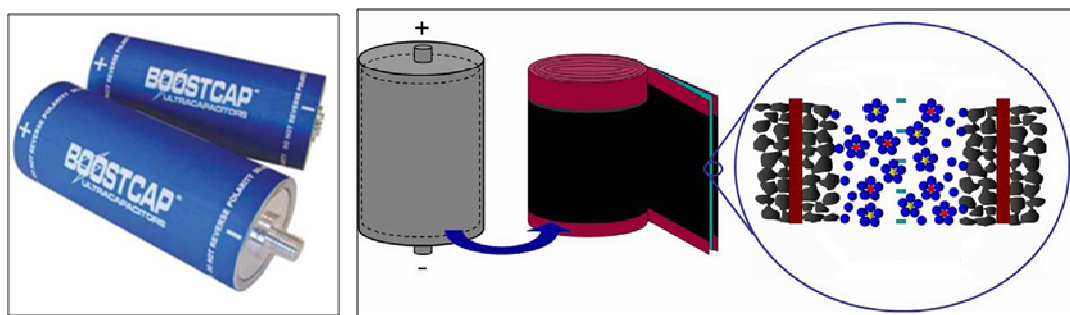


Figura 2.4. Embalaje cilíndrico de un SC. Fuente *www.maxwell.com* y (Atcitty, 2006)

Para explicar las altas capacidades asociadas a estos SCs, este valor puede determinarse de forma aproximada por la expresión $C = \epsilon_0 A / d$, al igual que en un condensador de placas paralelas, donde A corresponde al área superficial del electrodo que gracias a la estructura porosa de estos elementos puede alcanzar valores de hasta $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, d es la separación entre la carga iónica y electrónica del elemento cuyo espesor es de apenas unos pocos diámetros moleculares (alrededor de 10 Angstroms). Estas características permiten que en un SC se maximice esta expresión, llegando a alcanzar valores comerciales de varios miles de faradios en un solo elemento. Como consecuencia de estos altos valores de capacitancia los SCs presentan más alta densidad de energía por unidad de volumen en comparación con los condensadores convencionales (electrostáticos y electrolíticos).

Debido a que el almacenamiento de energía dentro de un EDLC se produce por reacciones electrostáticas, por lo que no hay cambios de composición debido a que no hay reacciones químicas (procesos faradaicos), los tiempos de carga y descarga de estos dispositivos son más cortos en comparación con las baterías. Además, como no hay transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito, el almacenamiento de energía es rápidamente reversible y permite realizar un número elevado de ciclos de carga-descarga (más de 500.000) manteniendo las condiciones de funcionamiento (Burke, 2000). Por otra parte, gracias a su alta densidad de potencia y baja resistencia interna los SCs pueden alcanzar elevadas

corrientes en muy poco tiempo. Lo que los hace apropiados para aplicaciones donde se necesite una rápida respuesta a altas corrientes.

Pseudocondensadores

En este tipo de SCs el almacenamiento de energía se produce por la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito (Halper, 2006). Esta transferencia de carga se produce gracias a procesos faradaicos tales como electrosorción, reacciones de oxido-reducción y procesos de intercalación (Conway, 1999). Debido a que la capacidad generada es de origen faradaico, se denomina pseudocapacidad porque no está asociada a la acumulación de carga electrostática (como en el caso de la doble capa eléctrica) (Conway, 2003). La carga transferida en este tipo de reacciones depende de la tensión, por lo que la pseudocapacidad también depende de este parámetro (Burke, 2000), (Conway, 1999). Por esta razón para determinar la capacidad específica de un dispositivo se calcula la capacidad promedio como el cociente de la carga total entre la diferencia de tensión de carga o de descarga del electrodo (Burke, 2000). Los materiales que pueden ser utilizados para fabricar los electrodos de este tipo de SCs son óxidos metálicos y polímeros conductores.

Debido a la alta conductividad de los óxidos metálicos se han probado diferentes tipos de electrodos en la fabricación de pseudocondensadores, siendo el óxido de Rutenio (RuO_2) el que presenta los mejores resultados (Kötz, 2000), (Halper, 2006), obteniéndose una capacidad específica de hasta 650 F/g (Burke, 2007). A pesar de que los SCs basados en este material pueden alcanzar densidades de potencia y energía más altas que los SCs basados en carbono, su comercialización no se ha realizado debido a los altísimos costos de fabricación asociados a la obtención del óxido de Rutenio (Halper, 2006).

Los pseudocondensadores con electrodos basados en polímeros conductores como politiofeno, polipirrol o polianilina, presentan una capacidad específica y una conductividad más alta, además de una resistencia (ESR) más baja que los SCs con electrodos de carbono (Halper, 2006), (Conway, 1999). Aunque su coste y proceso de fabricación pueden ser similares a los EDLCs presentan la desventaja que debido a los procesos de oxidación-reducción se produce inestabilidad en el dispositivo después de varios ciclos de trabajo (Halper, 2006), (Kötz, 2000).

Condensadores híbridos

En los condensadores híbridos se realiza el almacenamiento de energía combinando las características de los EDLCs y los pseudocondensadores (Burke, 2007). Esta combinación puede ser en electrodos compuestos o por medio de electrodos fabricados de diferentes materiales (asimétricos). Las pruebas realizadas con electrodos compuestos formados por nanotubos de carbono combinado con polímeros conductores muestran que la capacidad efectiva y la inestabilidad son mejores comparadas con los resultados de electrodos simples (Frackowiak, 2006).

En el caso de condensadores asimétricos, se han realizado pruebas experimentales utilizando un electrodo fabricado con materiales de carbono y el otro de óxido metálico (Burke, 2007). Los resultados de estas pruebas muestran que la densidad de energía utilizando electrodos asimétricos es más alta que en caso de electrodos basados en carbono, pero la densidad de potencia es un poco menor. Lo más significativo es el aumento de la vida útil del dispositivo.

2.1.2. Parámetros de los supercondensadores

A continuación se explican los principales parámetros que definen un SC (Pell, 1996), (Conway, 1999), (Miller, 1994), (Khaligh, 2010).

- Capacidad (C): Determina la cantidad de energía que puede almacenar el elemento. Está definida como la relación de la carga (Q) sobre la tensión del elemento (V), tal como se presenta en la ecuación 2.1.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.1)$$

- Tensión máxima: Es el valor máximo de tensión que puede alcanzar una celda. En el caso de electrolito orgánico está entre 2.5 V a 2.7 V. En el caso de electrolito acuoso el valor máximo de tensión es 1.2 V.
- Resistencia serie DC (ESR DC): corresponde a la resistencia serie equivalente que se asocia al electrolito, electrodos, terminales etc.
- Corriente máxima (Max. Peak Current / Pulse Current): Es la máxima corriente pico que se puede obtener en 1 s en condiciones especiales de temperatura y tensión.

- Corriente nominal (Rated Current): Máximo valor de corriente recomendado por el fabricante.
- Corriente de autodescarga (Leakage Current): Parte de la corriente efectiva que se pierde aunque el dispositivo no se utilice.
- Energía específica (Specific Energy): Representa la energía que puede suministrar un elemento en relación con su masa. El valor teórico o máximo de energía específica se calcula con respecto a las características de una celda, es decir, es necesario determinar la diferencia de potencial entre los electrodos, y su capacidad (F/g) resultante (Conway, 1999). Debido a que en dispositivos comerciales no se pueden realizar estas mediciones, la energía específica se calcula de forma experimental por medio de la ecuación 2.2. En esta ecuación V corresponde a la tensión, I a la corriente, t al tiempo de descarga, y M a la masa del dispositivo.

$$E_s = \frac{E}{M} = \frac{V \cdot I \cdot t}{3600 \cdot M} \left(\frac{Wh}{kg} \right) \quad (2.2)$$

- Potencia específica (Specific Power): Corresponde a la potencia que puede suministrar un elemento en relación con su masa. No es posible calcular un valor teórico de la potencia específica debido a que esta depende de la magnitud de la corriente y el tiempo de descarga. Por esta razón el valor de la potencia específica va asociado a las características de la descarga. De forma experimental se calcula mediante la ecuación 2.3. En esta ecuación V corresponde a la tensión, I a la corriente, y M a la masa del dispositivo.

$$P_s = \frac{P}{M} = \frac{V \cdot I}{3600 \cdot M} \left(\frac{W}{kg} \right) \quad (2.3)$$

2.1.3. Equilibrado de tensiones en cadenas de supercondensadores

La baja tensión de funcionamiento de los SCs (menor a 3 V) hace necesario realizar conexiones serie que permitan alcanzar el nivel de tensión requerido en

una aplicación determinada. Debido a diferentes causas, tales como tolerancias debidas al proceso de fabricación, influencia de la temperatura o envejecimiento de los dispositivos (Diab, 2006), (Barrade, 2002) no todos los SCs de una cadena son idénticos entre sí, por lo que es posible que no mantengan los mismos parámetros internos aunque tengan las mismas especificaciones técnicas o hayan sido fabricados con el mismo proceso. Estas diferencias pueden ser hasta del 20% para la capacidad y 25% para las resistencias (Diab, 2006).

Como consecuencia de lo anterior, puede resultar que cuando se realiza la conexión en serie de SCs, la tensión no se distribuya uniformemente entre los diferentes elementos del conjunto y que aparezcan diferencias de tensión entre los elementos de la cadena, con el posible riesgo de daño de los dispositivos, y un almacenamiento de energía que no sería óptimo (Barrade, 2002). Por esta razón, la utilización de SCs conectados en serie, va ligado al uso de circuitos de ecualización de tensión (Diab, 2006), (Srithorn, 2006), los cuales estarían encargados de distribuir uniformemente la tensión en los SCs y evitar las sobretensiones. La conexión más utilizada (Sharma, 2010), (Marei, 2006), (Maher, 2004) consiste en que los circuitos de ecualización se encargan de compensar la corriente entre dos SCs adyacentes, lo que produce un cambio en la distribución de tensiones en cada elemento del conjunto, tal como se muestra en la Figura 2.5. Los circuitos de equilibrio de tensión pueden ser pasivos o activos.

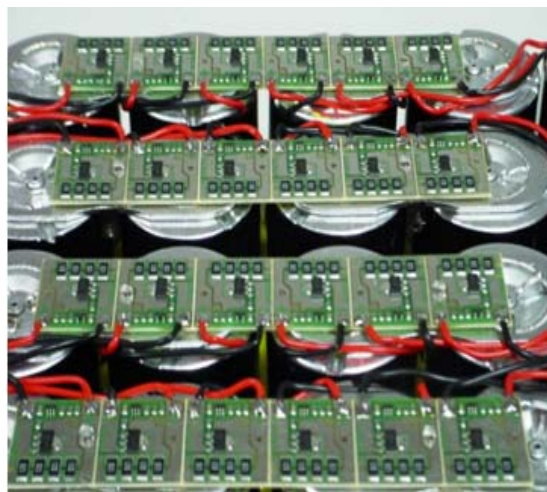


Figura 2.5. Circuitos de ecualización. Fuente: www.wima.com

Circuitos de equilibrio de tensión pasivos

Estos circuitos utilizan resistencias o diodos Zener para mantener en equilibrio las tensiones de una cadena de SCs (Sharma, 2010), (Diab, 2006). En el caso de equilibrio de tensiones por medio de resistencias se conecta una resistencia en paralelo a cada SC, de forma que cuando se alcance la tensión máxima se derive una corriente por la resistencia. Este tipo de equilibrio de tensión no es muy utilizado porque se aumentan las pérdidas debido a la corriente derivada en cada elemento (Diab, 2006).

El uso de diodos Zener permite reducir las pérdidas asociadas a las resistencias en los circuitos de equilibrio de tensiones debido a que solo se produce corriente de descarga cuando la tensión del SC supera el valor máximo. Sin embargo, en el caso de módulos de muchas celdas se disminuye la eficiencia del conjunto debido a la potencia disipada cuando se alcanza la tensión máxima en cada elemento (Barrade, 2000).

Circuitos de equilibrio de tensión activos

Para evitar disipar energía durante el equilibrado de tensiones se utilizan circuitos de equilibrio de tensión activos. El principio de funcionamiento de estos circuitos consiste en transferir de forma casi instantánea el exceso de energía de las celdas sobrecargadas a las celdas sin sobrecarga (Diab, 2006). Las topologías utilizadas corresponden a divisores de corriente basados en convertidores buck-boost, forward o flyback (Diab, 2006), (Barrade, 2000), (Sharma, 2010). En la Figura 2.6 se muestran esquemas de conexión de este tipo de circuitos.

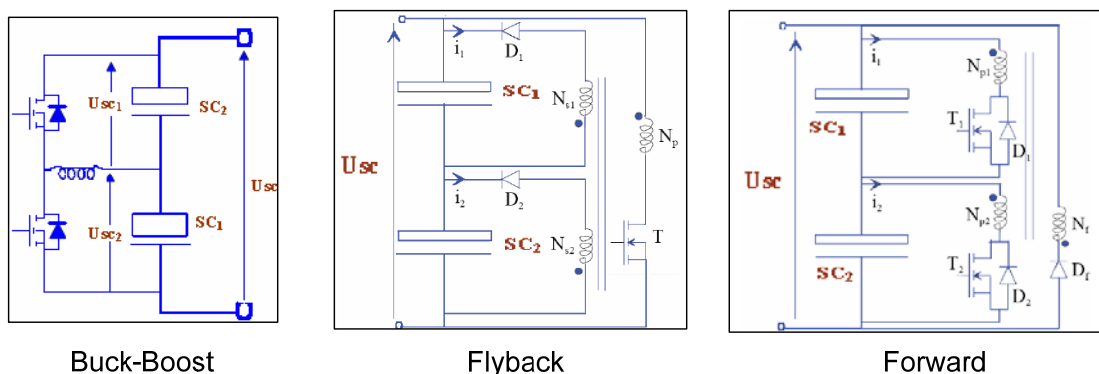


Figura 2.6. Topologías circuitos de ecualización activos. Fuente: (Diab, 2006)

2.1.4. Aplicación de los supercondensadores

De forma general los módulos de SCs están conformados en su mayoría de los casos en conexiones serie, debido a las altas corriente que pueden obtenerse con estos elementos (hasta 500 A en algunos modelos). Las características de los SCs tales como su alta densidad de potencia, alta eficiencia, largo ciclo de vida, etc. hacen que sean utilizados como sistemas auxiliares de energía en aplicaciones estacionarias (Kötz, 2000), (Sharma, 2010) tales como sistemas UPS, arranque de grandes motores (submarinos, camiones, trenes), sistemas auxiliares de energía (ascensores, SAI), apoyo a sistemas renovables de energía (principalmente turbinas eólicas) o en aplicaciones de movilidad eléctrica (Khaligh, 2010), (Lukic, 2008). En la tabla 2.1 se muestran ejemplos de celdas individuales y módulos de SCs comercializados por la empresa Maxwell Technologies.






Specifications	PC Series	HC Series	BC Series	K2 Series	Modules
					
Capacitance (F)	10	1 - 150	310 - 350	650 - 3,000	58 - 500
Voltage (V DC)	2.2 - 2.5	2.3 - 2.7	2.7	2.7	16 - 125
ESR, DC (mohm)	180	14 - 700	2.2 - 3.2	0.29 - 0.8	21 - 22
Leakage current (mA)	0.04	0.006 - 0.500	0.3 - 0.45	1.5 - 5.2	10 - 170
E _{max} (Wh/kg)	1.4	0.7 - 4.7	5.06 - 5.63	4.11 - 5.96	2.3 - 3.9
P _{max} (W/kg)	1,400	1,700 - 7,000	9,000 - 13,400	12,000 - 14,000	3,453 - 6,800

Tabla 2.1. SCs comercializados por Maxwell Technologies. Fuente: www.maxwell.com

2.2. BATERIAS DE IONES DE LITIO

El litio es el metal con menor densidad y tiene el mayor potencial electroquímico lo que se traduce en una mayor densidad de energía, razones que han motivado su uso en la fabricación de baterías. Las investigaciones para obtener baterías basadas en litio se inician a partir del año 1950, con el objetivo de desarrollar baterías primarias que puedan competir con las tecnologías existentes. Una de las primeras baterías basadas en litio que se comercializó fue la batería de litio-dióxido sulfúrico (LiSO₂) en el año 1972. Sin embargo, a

finales de los años 70s esta tecnología fue mejorada con el desarrollo de baterías de litio-cloruro de tionilo (LiSOCl_2) (Root, 2011).

La aparición de dispositivos electrónicos en los años 1980 aumentó la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de baterías. Gracias a que las baterías de litio ya se habían introducido en el mercado con buenos resultados, atrajeron la atención de investigadores para el desarrollo de baterías recargables para su uso en dispositivos portátiles. Aunque los desarrollos iniciales presentaban los problemas de suministrar energía durante pocos ciclos de funcionamiento, además de un largo periodo de carga y eran muy inestables (Nishi, 2001), finalmente en 1985 Sony desarrolló baterías con ánodo de litio metálico y en 1986 se introdujo el uso de carbono (Wakihara, 1998). A partir de 1991 Sony empezó a comercializar la tecnología de baterías de iones de litio (Root, 2011).

Las baterías basadas en iones de litio tienen una energía específica alrededor de 100 Wh/kg, una potencia específica de 300 W/kg, con una mayor autonomía, una alta resistencia a la descarga, y un excelente rendimiento, comparadas con las baterías de plomo ácido y NiMH (Khaligh, 2010). Se caracterizan por tener un mantenimiento reducido, carecer de efecto memoria y la autodescarga que sufren es menor que las baterías de NiCd y NiMH, por debajo del 10% mensual (Nishi, 2001).

Entre sus desventajas se encuentra que requieren un circuito de protección para garantizar su funcionamiento de forma segura (Chen, 2009), ya que la baja temperatura de fusión del litio hace que sean sensibles a los aumentos de temperatura, lo que provoca una baja tolerancia ante sobrecargas y sobredescargas, por lo tanto la carga debe realizarse bajo estrictos estándares (Broussely, 2007). Asimismo, tienen una vida útil menor y son la tecnología más costosa en comparación con las baterías de plomo ácido, NiCd y NiMH (Lukic, 2008).

Las celdas de iones de litio están compuestas por un electrodo positivo (ánodo), un electrodo negativo (cátodo) y un separador inmersos en un electrolito, tal como se muestra en la Figura 2.7. El electrodo positivo está compuesto por una combinación de litio con óxidos metálicos o fosfatos, siendo los basados en cobalto (LiCoO_2), manganeso (LiMn_2O_4) níquel (LiNiO_2) y fosfato de hierro (LiFePO_4) los más utilizados (Wakihara, 1998).

El electrodo negativo es una matriz de grafito o coque que permite intercalar (dopar) entre sus capas átomos de litio formando el compuesto LiC_6 (Root, 2011). El separador es una membrana (film) que aísla eléctricamente los electrodos de la celda, los materiales más utilizados son láminas de polietileno (PE) o polipropileno (PP) (Wakihara, 1998).

El electrolito debe limitar la autodescarga de los iones de litio y permitir el movimiento rápido de los iones entre los electrodos, debido a que el litio reacciona violentamente con el agua no se utilizan electrolitos de base acuosa (Broussely, 2007). El electrolito más usado es una mezcla de LiPF_6 y solventes orgánicos tales como el carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etileno (EC) entre otros (Linden, 2001).

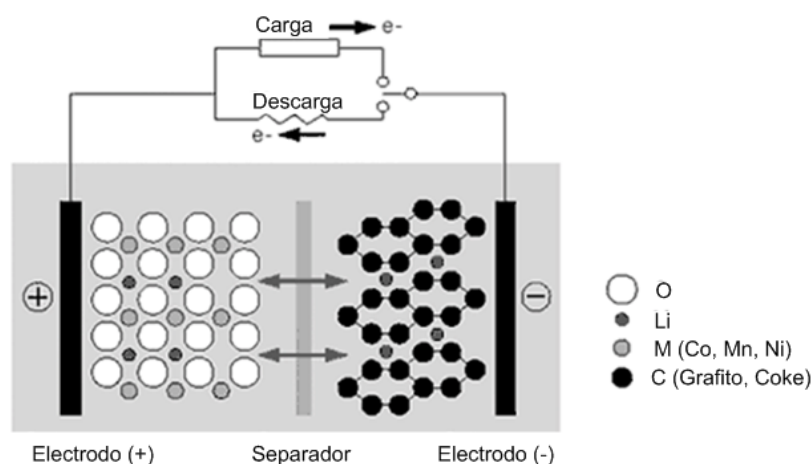


Figura 2.7. Celda iones de litio. Fuente (Wakihara, 1998)

El almacenamiento de energía en una celda de iones de litio se basa en el proceso químico denominado intercalación (Linden, 2001). La intercalación consiste en la inserción de los iones de litio (Li^+) en las estructuras moleculares de los electrodos. Durante la carga, el electrodo negativo de la celda es electroquímicamente reducido, por lo que los Li^+ se insertan (viajan del electrodo positivo al negativo) en las capas individuales de grafito. Debido a que la celda está eléctricamente aislada los electrones deben seguir el camino exterior hacia los colectores de corriente (Linden, 2001), (Root, 2011).

El proceso inverso ocurre durante la descarga, es decir, los Li^+ dejan la estructura de grafito para volver al electrodo positivo. En la Figura 2.8 se muestra un esquema del proceso carga-descarga en una celda de iones de litio. El ciclo completo (carga-descarga) no produce cambios en la estructura de los electrodos (solo se mueven los Li^+) por lo que las celdas son menos reactivas, más seguras y presentan más número de ciclos en comparación con las celdas con electrodos de litio metálico (Linden, 2001).

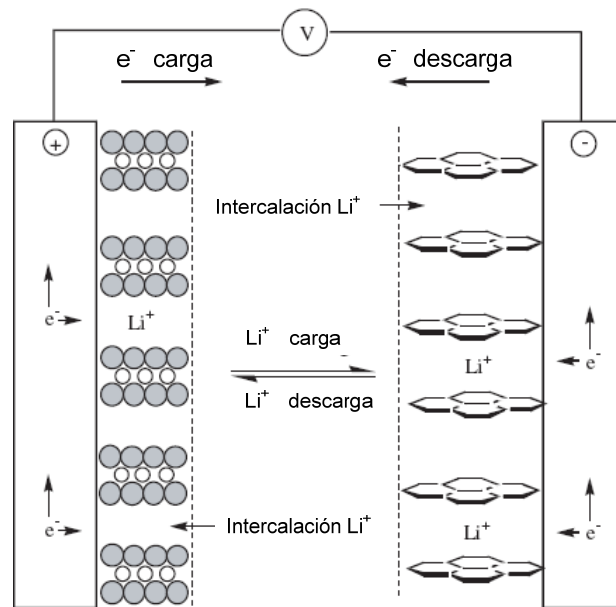


Figura 2.8. Proceso carga descarga en una celda iones de litio. Fuente (Linden, 2001)

2.2.1. Parámetros de las baterías de iones de litio

A continuación se explican los principales parámetros que definen una batería de iones de litio (Broussely, 2007), (Root, 2011), (Andrea, 2010), (Conway, 1999).

- Tensión a circuito abierto (OCV): Es la tensión medida en bornes de la batería en reposo y en circuito abierto.
- Capacidad: Su símbolo es la letra C y las unidades son amperios-hora (Ah). Representa la cantidad de corriente que puede suministrar la batería durante una descarga un tiempo determinado.

- Estado de carga (*SOC*): Corresponde a la capacidad disponible de la batería (cantidad de carga restante) referida a su capacidad nominal. Se expresa en porcentaje, siendo 100% cuando la batería está completamente cargada y 0% cuando está descargada. Se calcula mediante la ecuación 2.4.

$$SOC(\%) = \frac{C_{actual}(Ah)}{C_n(Ah)} \cdot 100 \quad (2.4)$$

- Profundidad de descarga (*DOD*): Es la capacidad extraída de una batería referida a su capacidad nominal. Se expresa en porcentaje. Se calcula utilizando la ecuación 2.5

$$DOD(\%) = \frac{C_{descargado}(Ah)}{C_n(Ah)} \cdot 100 \quad (2.5)$$

- Estado de salud (*SOH*): Representa la condición actual de la batería comparada con la condición nominal de la misma. 100% de SOH significa que las características actuales de la batería son las mismas que las nominales. No hay un procedimiento definido para determinar el estado de salud de una batería, por lo que existen diferentes métodos para su determinación.
- Corriente máxima de descarga: Es la corriente máxima recomendada por el fabricante a la que puede descargarse la batería. También puede expresarse en función de la capacidad, por ejemplo, si una batería de 40 Ah se descarga a 1C quiere decir que la batería se descarga con una corriente de 40 A durante una hora.
- Corriente de autodescarga (Leakage Current): Parte de la corriente efectiva que se pierde aunque el dispositivo no se utilice.
- Energía específica (Specific Energy): Representa la energía que puede suministrar un elemento en relación con su masa. El valor teórico o máximo de la energía específica corresponde a la máxima energía que pueden generar los reactivos de la celda. Para calcular este valor es necesario conocer el número de electrones envueltos en la reacción, y los pesos moleculares de los reactivos. Debido a que en dispositivos comerciales no es posible conocer estos parámetros, al igual que en el

caso de los SCs la energía específica se calcula de forma experimental utilizando la ecuación 2.2.

- Potencia específica (Specific Power): Corresponde a la máxima potencia que puede suministrar un elemento en relación con su masa. Al igual que en el caso de los SCs se debe especificar las características de la descarga y se calcula de forma experimental con la ecuación 2.4.

2.2.2. Protección de las celdas de iones de litio

Las celdas de iones de litio presentan una tensión de trabajo (entre 3.7 V y 4.2 V) más alta en comparación con otras tecnologías tales como plomo ácido, NiCd o NiMH (entre 1.2 V y 2.1 V), por esta razón son las más utilizadas en el caso de dispositivos electrónicos tales como teléfonos móviles, reproductores mp3, etc. (Root, 2011). Sin embargo, su utilización en aplicaciones como vehículos eléctricos o almacenamiento de energía a gran escala hace necesario la conexión en serie o en paralelo de las celdas dependiendo de los requerimientos de la aplicación. Para evitar que el término batería pueda llevar a confusión autores como (Andrea, 2010) proponen las definiciones que se explican a continuación.

- Celda: Es el elemento básico de una batería.
- Batería: Conjunto de celdas conectadas en serie para obtener una tensión mayor.
- Bloque (Block): Celdas conectadas directamente en paralelo.
- Módulo (Pack): Corresponde a un conjunto de baterías conectadas en serie o en paralelo.

Para garantizar el funcionamiento de forma segura de un módulo de baterías de iones de litio es necesario medir y controlar la tensión y corriente máxima y mínima de las celdas, debido a que estas pueden sufrir daños irreversibles debido a sobre-cargas y sobre-descargas. Además es recomendable medir y controlar la temperatura de los módulos porque la vida útil de las celdas se reduce si trabajan fuera del intervalo de trabajo recomendado por el fabricante (Andrea, 2010). Por esta razón, los módulos de baterías de iones de litio tienen un sistema de protección y control, generalmente denominado BMS (Battery Management

System) que realiza las funciones de medida y protección de las celdas que componen el módulo (Broussely, 2007).

Las funciones básicas de un BMS son la medida de la tensión, corriente y temperatura de las celdas. A partir de las medidas realizadas el sistema de control debe evitar la sobre-carga, sobre-descarga o sobre-calentamiento por medio de la interrupción de la corriente de carga o de descarga. El sistema de control también debe incluir la protección de cortocircuito y un sistema de aislamiento en caso de ruptura del módulo. Dentro de las funciones adicionales de un BMS se encuentran el equilibrio de tensiones de las celdas, la estimación del estado de carga o la estimación del estado de salud (Lukic, 2008). Según como se realiza la protección y control de las celdas los BMS se clasifican en centralizados, modulares, maestro-esclavo o distribuidos (Andrea, 2010).

BMS centralizados

Se denomina BMS centralizado a un sistema compacto en el que los cables van directamente hacia las celdas, para controlar N celdas en serie es necesario conectar $N+1$ cables, tal como se muestra en la Figura 2.9. Este tipo de conexión tiene como ventajas que es compacto, de bajo coste, y permite fácil recambio de los componentes de la tarjeta.

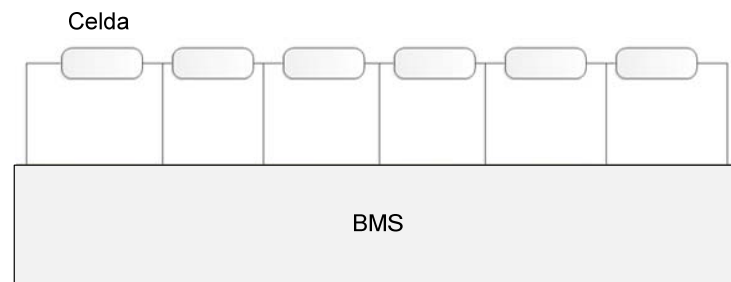


Figura 2.9. BMS centralizado. Fuente (Andrea, 2010)

BMS modulares

Un BMS modular es similar a uno compacto, con la diferencia que se divide en varias tarjetas idénticas, las cuales se encargan de controlar una parte del módulo. En la Figura 2.10 se muestra un ejemplo de este BMS. De forma general, uno de los módulos es designado como “maestro” y es el que se encarga del control y la comunicación con el resto del sistema, mientras que los otros módulos funcionan de forma remota. Es necesario tener un bus de comunicación

para transferir las medidas de los módulos al maestro. Este sistema tiene las mismas ventajas que los BMS centralizados, además en el caso de baterías de muchas celdas los módulos pueden conectarse ahorrando longitud de cable y en el caso de expansión de la batería solo es necesario aumentar los módulos. Como desventaja presenta un coste mayor que los BMS centralizados debido al uso de cables de comunicación.

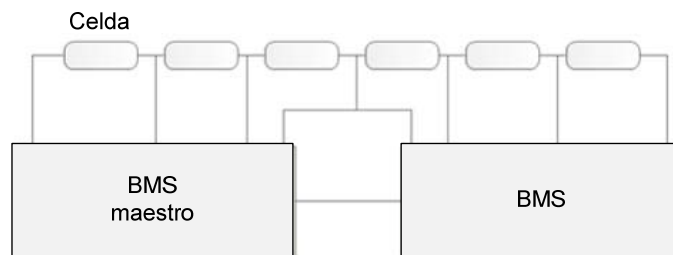


Figura 2.10. BMS modular. Fuente (Andrea, 2010)

BMS maestro-esclavo (master-slave)

Un BMS maestro-esclavo es similar a uno modular porque utiliza varios módulos idénticos (esclavos) para realizar la medición de las tensiones de las celdas. Sin embargo, el maestro es diferente de los esclavos debido a que no realiza medición de tensión sino que se encarga del control y las comunicaciones del sistema. Un ejemplo de esta configuración se muestra en la Figura 2.11. Este BMS presenta las mismas ventajas que el sistema modular, pero el coste de los esclavos suele ser menor que los módulos remotos gracias a que solo se encargan de medir la tensión de las celdas.

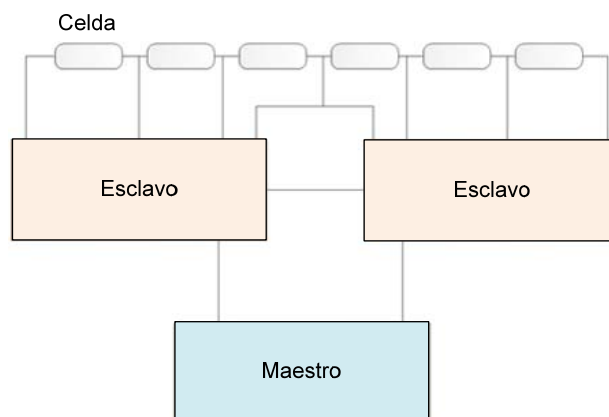


Figura 2.11. BMS maestro-esclavo. Fuente (Andrea, 2010)

BMS distribuido

En un BMS distribuido la medición se realiza con circuitos electrónicos conectados directamente a cada celda y una tarjeta de control que se encarga del control y las comunicaciones del sistema, tal como se muestra en la Figura 2.12. Presenta las ventajas de ser un sistema robusto y de fácil mantenimiento, por contra es más costoso que los sistemas modulares y centralizados.

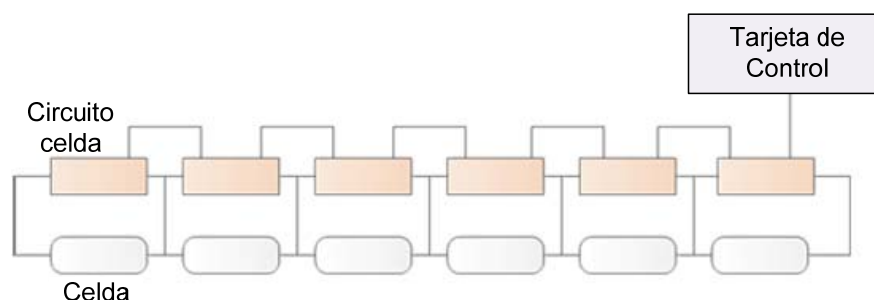


Figura 2.12. BMS distribuido. Fuente (Andrea, 2010)

2.2.3. Aplicaciones de las baterías de iones de litio

Las baterías de iones de litio presentan la tensión por celda más y la densidad de energía más alta en comparación con las demás tecnologías de baterías (Lukic, 2008). Por esta razón son utilizadas en la mayoría de dispositivos electrónicos portátiles tales como teléfonos móviles, cámaras, ordenadores etc. (Scrosati, 2010). Los desarrollos actuales de los módulos de baterías han permitido su utilización en vehículos híbridos y eléctricos, y como energía auxiliar de sistemas de energía eólica y fotovoltaica (Broussely, 2007). En la Figura 2.13 se muestran ejemplos de conexión de módulos de baterías de iones de litio utilizadas en vehículos híbridos y eléctricos.



Figura 2.13. Módulos baterías de iones de litio. Fuente (Broussely, 2007) y www.motorpasionfuturo.com

2.3. COMPARACION BATERIAS DE IONES DE LITIO Y SCs

Debido a que el almacenamiento de energía en módulos de SCs y baterías de iones de litio se realiza por procesos electroquímicos diferentes, estos sistemas presentan diferentes características. Por esta razón resulta útil comparar sus parámetros con el objetivo de determinar qué tipo de tecnología es la adecuada para una aplicación determinada. En la tabla 2.2 se muestra la comparación de los diferentes parámetros que definen estos sistemas.

El diagrama de Ragone permite comparar sistemas de almacenamiento de energía de forma gráfica. Este diagrama está compuesto por un eje vertical y uno horizontal, donde se grafican la energía específica (que representa la capacidad de almacenamiento del combustible y se relaciona con el tiempo de funcionamiento) y la densidad de potencia (que se corresponde con la velocidad de los procesos de almacenamiento de energía y se relaciona con la aceleración súbita), de los dispositivos que se quieren comparar (Chan, 2007). En la Figura 2.14 se muestra un ejemplo del uso del diagrama de Ragone.

Parámetro	Supercondensador	Batería iones de litio
Densidad de energía	Baja: 4.6 Wh/kg	Alta: 100 Wh/kg
Densidad de potencia	Alta: 1500 W/kg	Baja: 300 W/kg
Tensión de celda	1.2 V - 2.8 V	3.7 V - 4.2 V
Corriente máxima	Hasta 500 A (celda)	Hasta 100 A (celda)
Autodescarga	Alrededor de 20% al mes	Alrededor de 10% al mes
Tiempo de carga	Unos pocos minutos	Alrededor de 6 horas (Carga lenta)
Temperatura	-40 °C hasta 65°C	-5°C hasta 60 °C
Ciclos de vida	500.000	5.000

Tabla 2.2. Comparación parámetros SCs y baterías iones de litio

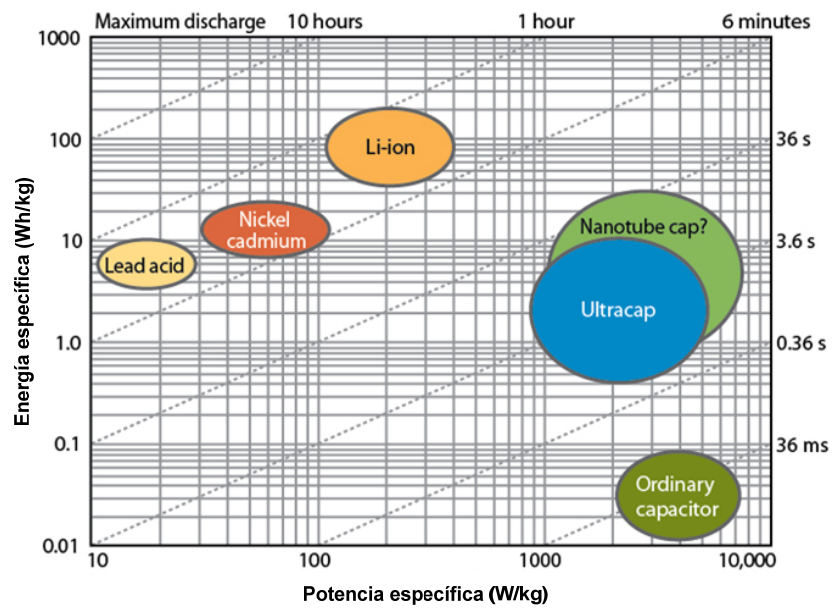


Figura 2.14. Diagrama Ragone. Fuente: www.electronicdesign.com

3. ESTADO DEL ARTE

Tal y como se expresó en el capítulo 1 el problema de modelar sistemas de almacenamiento basados en conexiones serie de supercondensadores y módulos de baterías de iones de litio no está totalmente resuelto. Contar con modelos fiables permite determinar si un elemento puede ser utilizado en una aplicación determinada (dimensionado) y probar posibles modificaciones o procesos de optimización del diseño del sistema o de una aplicación. Además, los algoritmos de monitorización y control de la energía y/o potencia aportada por un sistema de almacenamiento, utilizados en aplicaciones en tiempo real en la mayoría de los casos están basados en el modelo del sistema que se quiere controlar (Hu, 2009), (Plett, 2004b).

En la literatura científica se encuentran diferentes investigaciones que proponen modelos para reproducir el comportamiento de SCs y baterías de iones de litio en condiciones determinadas. Estos modelos se pueden definir en dos grandes grupos:

- Electroquímicos: Son modelos que se basan en las características constructivas y los fenómenos electroquímicos que se producen al interior del elemento (Hu, 2009), (Smith, 2010), (Sikha, 2005). Pueden reproducir de forma muy exacta el comportamiento de la celda estudiada. Sin embargo, estos modelos son muy complejos porque para reproducir el comportamiento del elemento es necesario utilizar ecuaciones diferenciales no lineales (Shafiei, 2011), por lo que son difíciles de implementar en plataformas de simulación gracias a la alta carga computacional y los largos tiempos de simulación que requieren (Kim, 2011), (Hu, 2009). Además son ampliamente utilizados para modelar el comportamiento de las celdas en lugar de modelar módulos compuestos por celdas individuales.
- Circuito equivalente: Estos modelos permiten simular el comportamiento del sistema electroquímico por medio del uso de

elementos eléctricos tales como resistencias, bobinas, condensadores, fuentes de tensión, etc. Debido a que los modelos basados en circuitos eléctricos pueden simular los comportamientos fundamentales de los sistemas de almacenamiento, estos modelos aportan un buen compromiso entre exactitud y usabilidad (Hu, 2009). Gracias a que tienen un diseño más simple y que requieren menos carga computacional que los modelos electroquímicos los modelos basados en circuitos eléctricos son ampliamente utilizados en plataformas de simulación y en aplicaciones de monitorización y control online de baterías (Shafiei, 2011), (Hu, 2009).

Teniendo en cuenta que el objetivo principal de esta investigación es determinar modelos basados en medidas experimentales que permitan reproducir el comportamiento de sistemas de almacenamiento basados en la conexión serie de SCs y módulos de baterías de iones de litio en plataformas de simulación y en aplicaciones de monitorización y control, y de acuerdo a los resultados de la revisión bibliográfica, se decide que los modelos basados en circuitos eléctricos son una mejor opción con respecto a los modelos electroquímicos para los propósitos de este trabajo. Así pues, a continuación se presenta el estado del arte sobre las técnicas de modelado y los modelos basados en circuitos eléctricos utilizados para cada tecnología estudiada en esta investigación.

3.1. PROCEDIMIENTOS DE MODELADO.

La búsqueda bibliográfica sobre las técnicas de modelado se ha centrado en los procedimientos utilizados para determinar los parámetros del circuito equivalente de un sistema de almacenamiento, en especial baterías de iones de litio y supercondensadores. Estos parámetros pueden ser determinados mediante procedimientos en el dominio del tiempo o en el dominio de la frecuencia.

3.1.1. TECNICAS DE MODELADO EN EL DOMINIO DEL TIEMPO

Los procedimientos más utilizados en el dominio del tiempo para determinar el funcionamiento y los parámetros del circuito equivalente de un sistema de almacenamiento de energía son las pruebas a potencia constante, la interrupción de corriente y la voltamperometría cíclica.

Potencia constante

Por medio de las pruebas a potencia constante se calcula la potencia y energía específica de un sistema de almacenamiento (Burke, 2007). Además se determina la característica de descarga ante diferentes valores de potencia del dispositivo (Miller, 1994). Estas pruebas consisten en descargar el elemento a diferentes valores de potencia constante y realizar las mediciones de potencia ($V \cdot I$), tiempo (t) y masa del elemento para calcular los parámetros de energía (ecuación 2.3) y potencia (ecuación 2.4) específicas de las celdas o módulo probados (Miller, 1994).

Interrupción de corriente

La técnica de interrupción de corriente es el procedimiento más utilizado para determinar los elementos pasivos que conforman el circuito equivalente de un sistema de almacenamiento de energía. La prueba puede realizarse en carga o en descarga, a diferentes niveles de corriente y se puede utilizar un solo escalón o una sucesión de ciclos a corriente constante (Lajnef, 2007). La prueba consiste en aplicar una corriente continua de carga o de descarga hasta alcanzar el estado estacionario, momento en el cual la corriente es interrumpida.

Al interrumpir la corriente se produce un incremento (en el caso de descarga) o una disminución (en el caso de carga) instantáneos de la tensión, pasado un corto tiempo este incremento o disminución continúa de forma no lineal hasta alcanzar la tensión de circuito abierto. En la Figura 3.1 se muestra un ejemplo de interrupción de corriente en el caso de descarga.

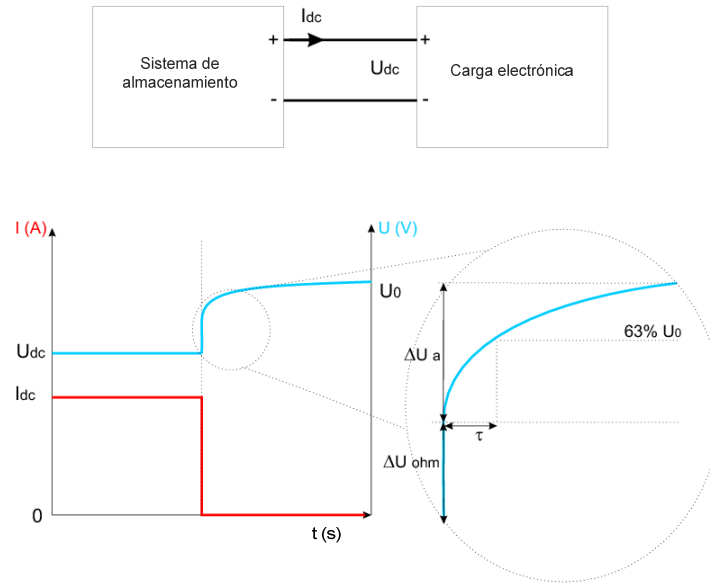


Figura 3.1. Interrupción de corriente descarga. Fuente: (Gauchia, 2009)

Para determinar la impedancia del sistema probado, el comportamiento vertical de la tensión representa la caída de tensión en una resistencia, que corresponde a la resistencia serie del elemento (R_s). El comportamiento no lineal se aproxima a un condensador en paralelo con una resistencia, esta red RC está caracterizada por la constante de tiempo (τ). Los valores de R_s , R y C se calculan utilizando las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3.

$$R_s = \frac{\Delta U_{ohm}}{I} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{\Delta U_a}{I} \quad (3.2)$$

$$C = \frac{\tau}{R} \quad (3.3)$$

Estos parámetros representan la impedancia del sistema de almacenamiento, para reproducir el comportamiento activo del elemento, el circuito equivalente debe incluir un elemento activo que puede ser una fuente de tensión interna (E) en el caso de una batería, tal como se muestra en el circuito de la Figura 3.2.

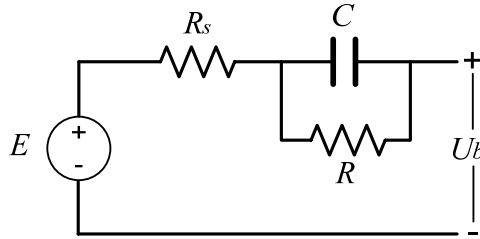


Figura 3.2. Circuito equivalente sistema almacenamiento

Este procedimiento tiene las ventajas de una implementación sencilla y la facilidad de toma de los datos. Sin embargo, presenta desventajas tales como que la exactitud del modelo depende de la correcta identificación del punto en el cual la tensión cambia su tendencia de vertical a no lineal. Determinar este punto de forma errónea causa errores en los cálculos de los parámetros del circuito. Otra desventaja es que esta técnica no permite obtener suficiente información acerca de los procesos internos del sistema de almacenamiento, debido a que el comportamiento no lineal (que es debido a fenómenos electroquímicos como la transferencia de carga, procesos de difusión, etc.) solo se puede aproximar por medio de una red RC, por lo que no es posible identificar las diferentes constantes de tiempo de estos fenómenos.

Voltamperometría cíclica

La prueba de voltamperometría cíclica permite conocer la simetría entre el proceso de carga y de descarga y determinar los límites de tensión de una celda electroquímica. La prueba consiste en aplicar un barrido lineal de tensión de carga y de descarga al elemento y medir su corriente (Lajnef, 2007). Los resultados de la prueba se grafican en un voltograma como el que se presenta en la Figura 3.3.

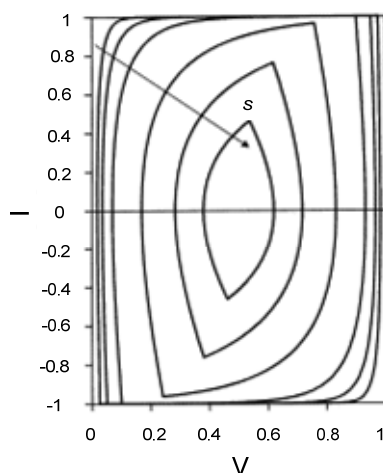


Figura 3.3. Resultado voltamperometría cíclica. Fuente (Pell, 2001)

3.1.2. TECNICAS DE MODELADO EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA

Las técnicas utilizadas en el dominio de la frecuencia para determinar la impedancia de un sistema son el análisis de frecuencia en estado estacionario y la espectroscopia de impedancia.

Análisis de frecuencia en estado estacionario

Es la respuesta de un sistema en estado estacionario o régimen permanente ante una entrada sinusoidal. Es un procedimiento utilizado para modelar sistemas lineales. Este método se basa en que si a un sistema lineal invariante en el tiempo se le aplica una señal de entrada con una frecuencia f , la salida en estado estacionario también será una señal sinusoidal de la misma frecuencia con diferente magnitud y ángulo de fase (Ogata, 1993). Se denomina función de transferencia a la relación entre la función de salida y la función de entrada del sistema, con condiciones iniciales iguales a cero. Para determinar la impedancia de un sistema la señal de entrada debe ser la corriente y la señal de salida la tensión.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica en el dominio de la frecuencia utilizada para determinar los parámetros de la impedancia de un sistema electroquímico en un intervalo de frecuencia dado

(Buller, 2002), (Karden, 2002). Una prueba de EIS consiste en aplicar una señal de excitación sinusoidal de pequeña amplitud, que produce una señal de respuesta también de pequeña amplitud, de forma que la impedancia se calcula en una zona de comportamiento lineal, tal como se muestra en la Figura 3.4.

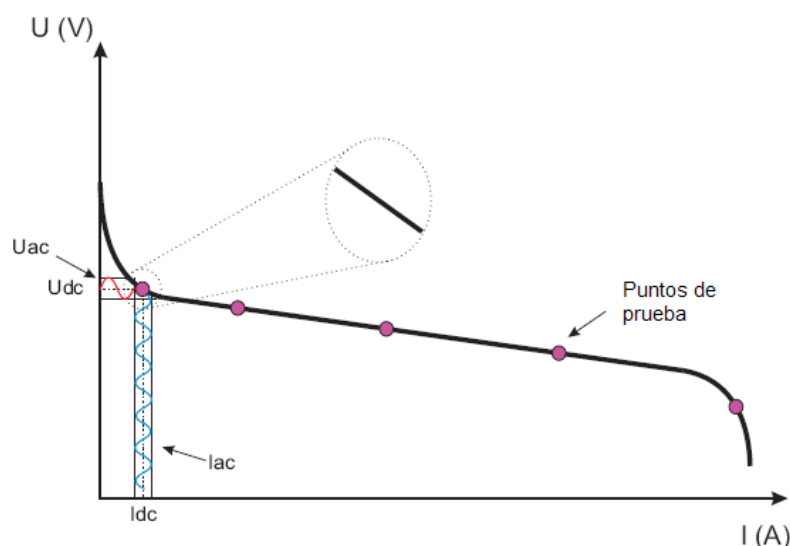


Figura 3.4. Prueba de EIS. Fuente: (Gauchia, 2009)

Si la señal de excitación corresponde a la corriente la prueba de EIS se realiza en modo galvanostático, en cambio, si la señal de excitación corresponde a la tensión la prueba se realiza en modo potencioestático (Barsoukov, 2005). La impedancia en cada punto de prueba se calcula como la relación entre la tensión y la corriente (Z).

Para realizar las pruebas de espectroscopía de impedancia está muy extendido el uso de analizadores de impedancia comerciales, los cuales generan la señal de excitación y calculan internamente la impedancia en cada punto de prueba. Además, por medio del programa de control del analizador es posible determinar la amplitud de rizado de la señal de excitación, el modo de prueba, la cantidad de ciclos, los puntos por década a los que debe probarse el dispositivo, etc. En la Figura 3.5 se muestra un ejemplo de conexión de un analizador de impedancia comercial. Estos analizadores presentan la desventaja de generar corrientes muy pequeñas (100 mA), por lo que en el caso de necesitar corrientes más altas es necesario el uso de un potencióstato que permita amplificar la señal de corriente al nivel requerido para la prueba (Barsoukov, 2005).

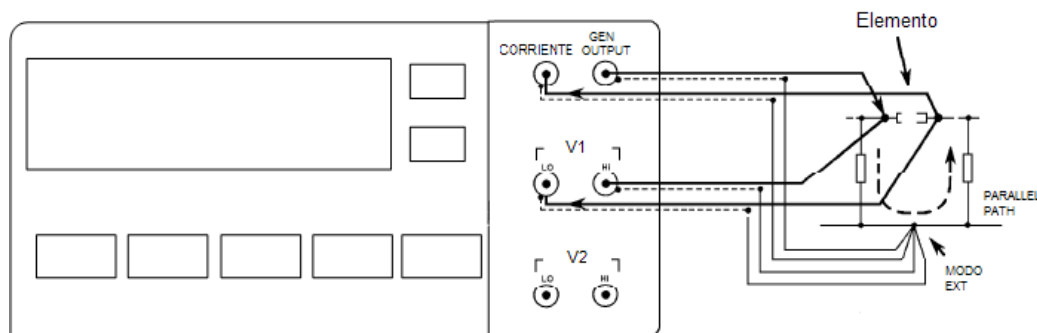


Figura 3.5. Ejemplo de conexión analizador de impedancia. Fuente: (Solartron, 1996)

Los valores de impedancia resultantes de una prueba de EIS se pueden analizar por medio de diagramas de Nyquist o de Bode. Además, la mayoría de analizadores comerciales cuentan con un software que permite simular un circuito equivalente que reproduzca la respuesta en frecuencia del elemento probado. Debido a que es más fácil interpretar los elementos del circuito en un diagrama de Nyquist, porque la magnitud y la fase se representan en el mismo gráfico, son más utilizados que los diagramas de Bode para este tipo de aplicación.

En un diagrama de Nyquist, el eje horizontal representa la parte real de la impedancia compleja (Z') y el eje vertical la parte imaginaria (Z''). En la parte superior del eje imaginario se grafican los valores negativos de la parte imaginaria de la impedancia compleja ($-Z''$) y en la parte inferior los valores positivos (Z''). La impedancia compleja de un elemento está definida por la ecuación 3.4.

$$Z = Z' + jZ'' \quad (3.4)$$

Para determinar un circuito equivalente a partir de un diagrama de Nyquist es necesario conocer como se grafican los elementos de dicho circuito en el diagrama. Una resistencia ideal (sin parte imaginaria) corresponde a un punto en el eje horizontal (Z'). Un condensador ideal se representa mediante una línea vertical en la parte superior del eje vertical (porque corresponde a una impedancia imaginaria negativa). Una inductancia pura se grafica como una línea vertical en la parte inferior del eje imaginario (Z''). En la Figura 3.6 se muestra la representación de estos elementos en un diagrama de Nyquist.

Debido a que el comportamiento de los elementos eléctricos en la mayoría de los casos no es ideal, un circuito está formado por conexiones de elementos. En la Figura 3.7 se muestran ejemplos de diagramas de Nyquist de circuitos formados por combinaciones de resistencias, inductancias y condensadores (Barsoukov, 2005).

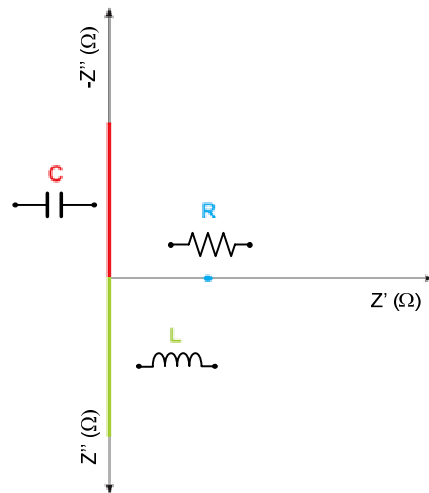


Figura 3.6. Representación de R, L y C en el diagrama de Nyquist. Fuente (Gauchia, 2009)

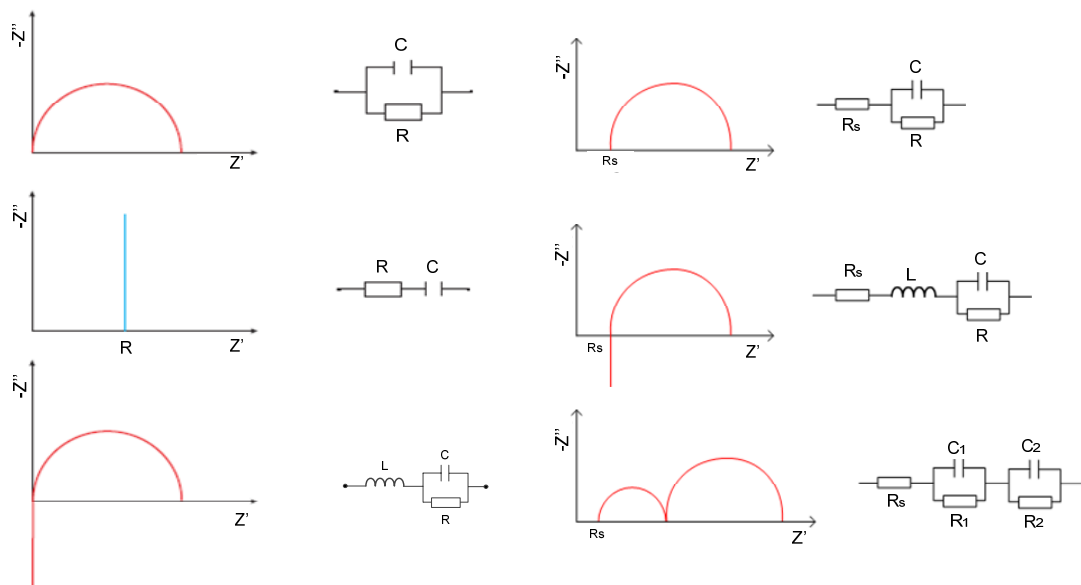


Figura 3.7. Representación circuitos en el diagrama de Nyquist. Fuente (Barsoukov, 2005)

En el caso de sistemas electroquímicos los elementos eléctricos convencionales (resistencias, condensadores, inductancias) no pueden reproducir

la respuesta en frecuencia de los fenómenos tales como transferencia de carga, transferencia de masa o procesos de difusión que se producen al interior de las celdas. Por lo tanto estos fenómenos se representan por medio de elementos que pueden representar este tipo de impedancias. Estos elementos corresponden a impedancias Warburg, elementos de fase constante CPE, YAC, ZARC entre otros.

Las impedancias Warburg permiten modelar los procesos de difusión, debidos a los movimientos de reactantes y productos en las reacciones químicas, y a la transferencia de carga entre los electrodos y el electrolito (Barsoukov, 2005). Una impedancia Warburg está definida por la ecuación 3.5, donde σ es el coeficiente Warburg que depende de la difusión de reactivos dentro de la celda (Jossen, 2006). Esta impedancia corresponde a una capa de difusión semi-infinita, el diagrama de Nyquist de este elemento se presenta en la Figura 3.8.(a). En la Figura 3.8.(b) se muestra el diagrama de una impedancia de difusión limitada por unas condiciones de frontera (por ejemplo electrodos de baterías), a altas frecuencias su respuesta es igual a una Z_w . La Figura 3.8.(c) corresponde a una difusión limitada por la cantidad de sustancia electroactiva, a altas frecuencias se comporta como una Z_w , pero a bajas frecuencias la limitación se presenta como un condensador en serie con una resistencia.

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (3.5)$$

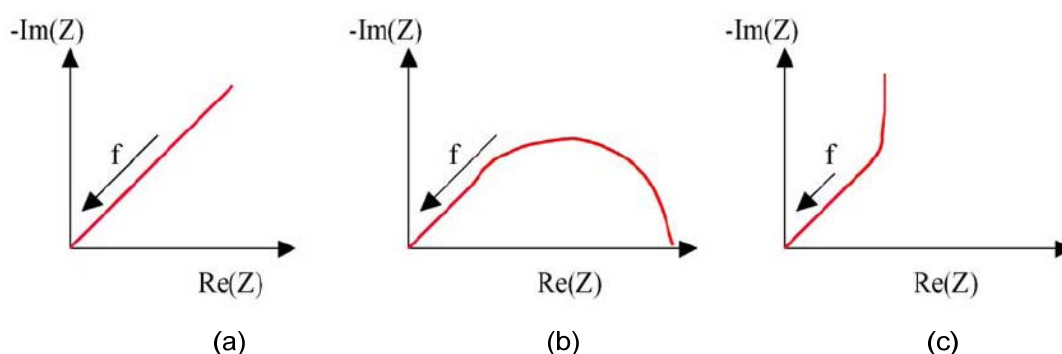


Figura 3.8. Diagramas de Nyquist impedancias de difusión. Fuente: (Jossen, 2006)

Un elemento de fase constante CPE representa el comportamiento capacitivo de un material no homogéneo o la doble capa eléctrica que se produce entre las superficies adyacentes del electrodo y el electrolito o en superficies altamente porosas inmersas en un electrolito (Barsoukov, 2005). Este elemento está definido por la ecuación 3.6. Donde C corresponde al elemento capacitivo y n es un valor que varía de 0 a 1. Cuando n es igual a uno el elemento simula un condensador, en el caso de $n=0.5$ se corresponde con una impedancia Warburg semi-infinita, y si $n=0$ representa una resistencia (Barsoukov, 2005).

$$CPE = \frac{1}{C \cdot (j\omega)^n} \quad (3.6)$$

Otras impedancias utilizadas para modelar sistemas electroquímicos son el YARC y ZARC. Estos elementos corresponden a la conexión de CPE y resistencias. En el caso del YARC es la conexión de un CPE en serie con una resistencia. En el caso del ZARC el circuito corresponde a una resistencia serie y una red de un CPE en paralelo con una resistencia, tal como se muestra en la Figura 3.9 (Barsoukov, 2005). En la Figura 3.10 se presenta el diagrama de Nyquist de un circuito ZARC para diferentes valores de n .

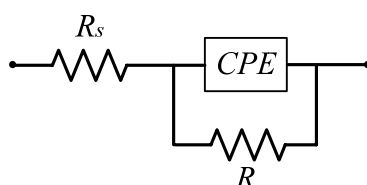


Figura 3.9. Impedancia ZARC. Fuente: (Barsoukov, 2005)

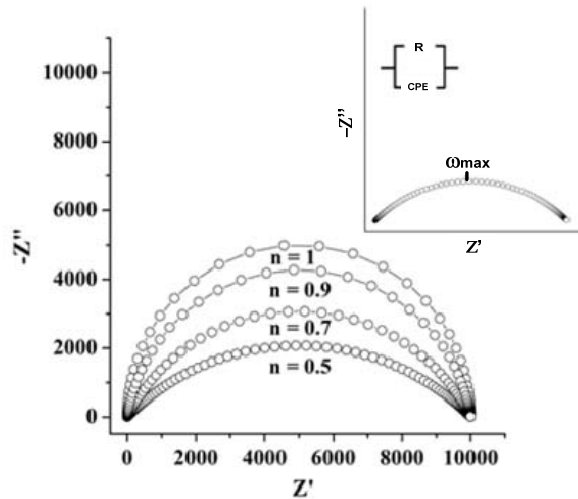


Figura 3.10. Diagrama de Nyquist ZARC. Fuente (Pupim, 2011)

3.2. MODELADO DE SCs CONECTADOS EN SERIE.

Al revisar en la literatura científica los procedimientos de modelado de SCs conectados en serie se observa que son dos los planteamientos más utilizados para resolver el problema. El primer planteamiento corresponde a trabajos en los que se estudia una aplicación determinada y el conjunto de SC se modela mediante una red RC. Por ejemplo en (Bauman, 2008) se utiliza una conexión serie de 162 SCs como sistema auxiliar de 400 V, utilizado en diferentes configuraciones de un vehículo híbrido, tal como se muestra en la Figura 3.11. Otro ejemplo es el trabajo presentado por (Dougal, 2002) donde se modela el comportamiento de un sistema compuesto por una conexión serie de baterías de litio conectada en paralelo con 3 SCs en serie, los modelos utilizados se presentan en la Figura 3.12. En el trabajo de (Ortuzar, 2007) se utiliza una conexión serie de SCs de 300 V y una capacidad de 20 F como sistema auxiliar de un sistema híbrido compuesto de baterías y SCs, en la Figura 3.13 se muestra un esquema del montaje realizado.

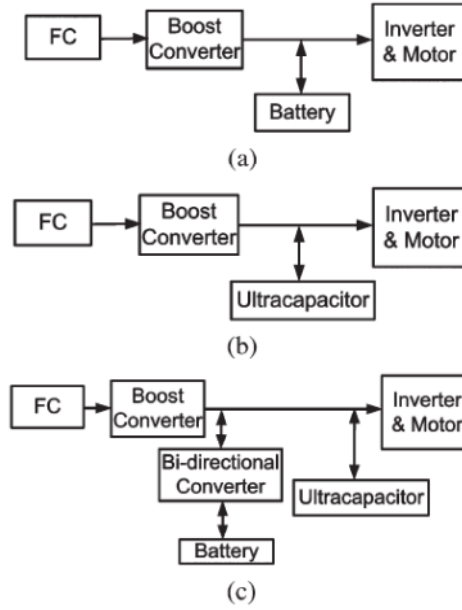


Figura 3.11. Sistemas de tracción híbrida utilizados en (Bauman, 2008)

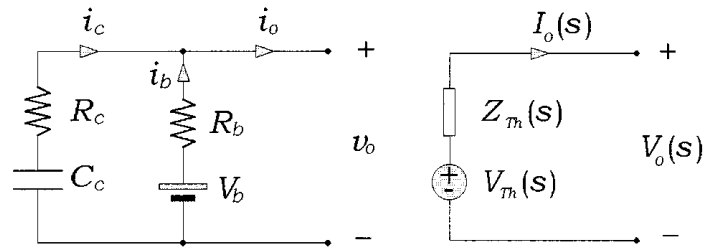


Figura 3.12. Modelos de SC y baterías de iones de litio usados en (Dougal, 2008)

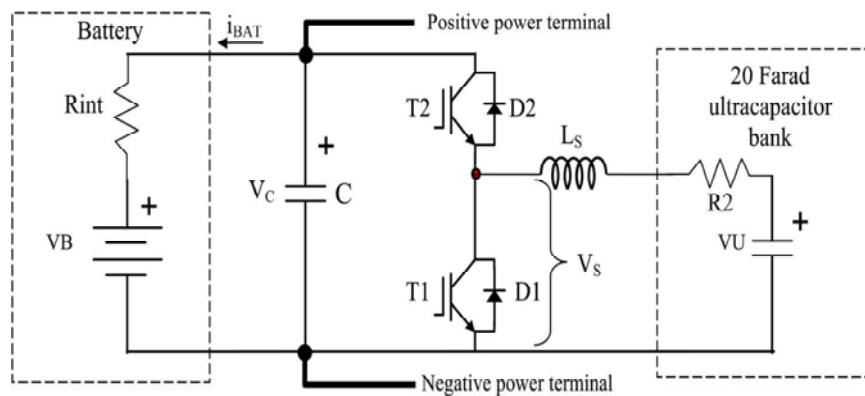


Figura 3.13. Esquema montaje realizado en (Ortuzar, 2007)

Para definir los componentes del circuito RC serie, la resistencia y capacidad equivalente se calculan de acuerdo las ecuaciones 3.7 y 3.8.

$$R_{eq} = ESR \cdot n \quad (3.7)$$

$$C_{eq} = C/n \quad (3.8)$$

Dónde:

ESR es la resistencia serie equivalente dada por el fabricante.

C es la capacidad nominal de cada elemento.

n es el número de elementos.

En el segundo enfoque para modelar la conexión en serie de SC se considera que el comportamiento del conjunto serie es la suma de n celdas individuales, es decir el modelo total es la suma de todos los modelos individuales. Como ejemplo del uso de este modelo tenemos los trabajos realizados por (Uzunoglu, 2006), (Frenzel, 2011), y (Singo, 2008). Los trabajos de (Uzunoglu 2006) y (Frenzel 2011) corresponden al uso de SCs como sistemas auxiliares de energía utilizados en un sistema de tracción híbrida. En el primer caso se utiliza un sistema de 207.5 V que está conformado por 83 SCs en serie, en la Figura 3.14 se muestra el modelo individual (a) utilizado para formar el modelo del conjunto (b). En la otra aplicación se utilizan 300 SCs de 360 F conectados en serie para conformar un sistema de 800 V y 1,2 F, tal como se muestra en la Figura 3.15. El trabajo presentado por (Singo, 2008) corresponde a un sistema auxiliar de energía, compuesto por 10 SCs de 960 F conectados en serie, que hace parte de un sistema híbrido formado por paneles solares, baterías y SCs tal como se muestra en la Figura 3.16.

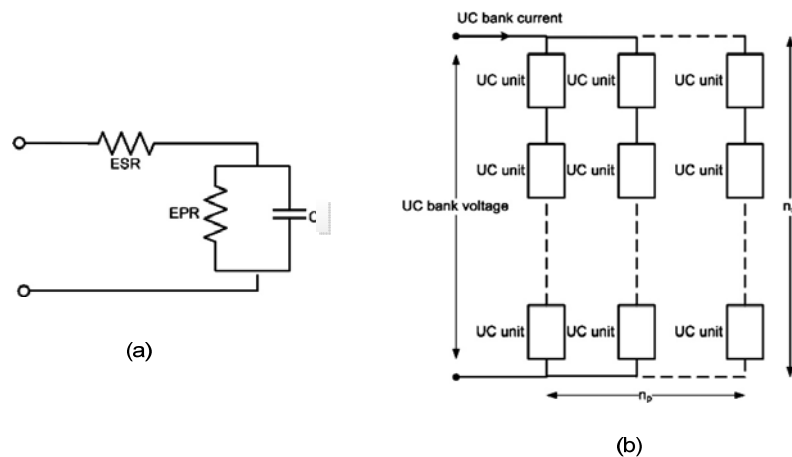


Figura 3.14. Modelo individual (a) y modelo del conjunto (b) utilizados en (Uzunoglu, 2006)

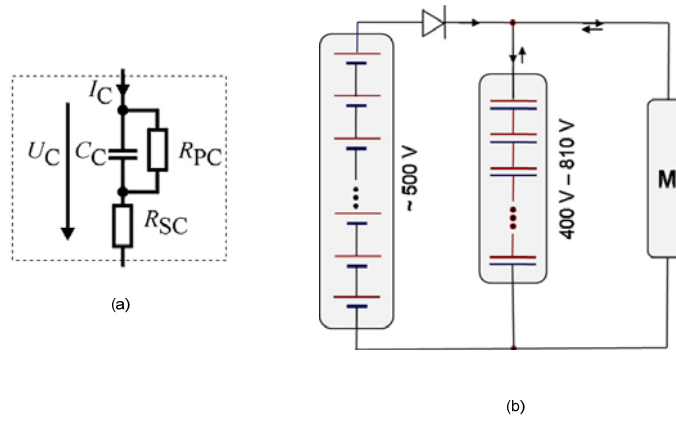


Figura 3.15. Modelo individual (a) y modelo del conjunto (b) utilizados en (Frenzel, 2011)

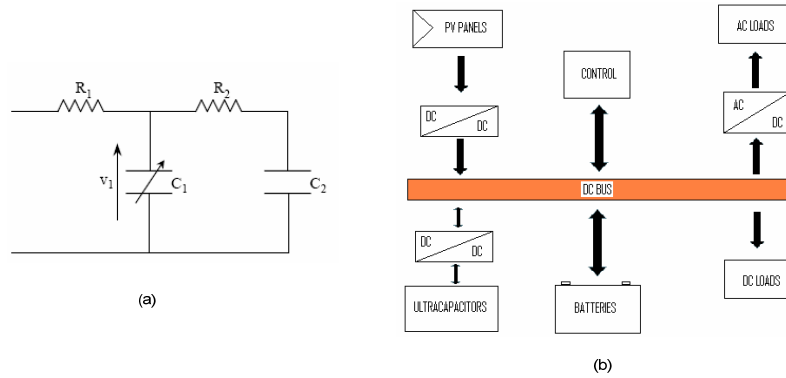


Figura 3.16. Modelo individual (a) y esquema de la aplicación (b) utilizados en (Singo, 2008)

Como resultado de la revisión bibliográfica sobre el modelado de SCs conectados en serie se observa que los dos enfoques más ampliamente utilizados para modelar este tipo de sistemas utilizan condensadores convencionales y en la mayoría de los casos de un valor de capacidad constante para simular el comportamiento de los EDLCs. Sin embargo, tal como se explica a continuación el comportamiento de un EDLC no es completamente reproducido por un condensador ideal, debido a los diferentes procesos electroquímicos que se producen al interior del dispositivo.

Autores como (Lajnef, 2007), (Rafik, 2007), (Buller, 2002), (Qu, 1998) proponen modelos obtenidos por medio del análisis de la respuesta en frecuencia que permiten describir todos los procesos electroquímicos que suceden al interior de celda electroquímicas. Tal como puede verse en las Figuras 3.18 y 3.19 los modelos propuestos por autores como (Lajnef, 2007), (Rafik, 2007) utilizan

circuitos más complejos que los utilizados en el caso de modelado de conexiones serie de EDLCs presentados anteriormente.

Estas diferencias se explican al comparar la respuesta en frecuencia de un condensador convencional y un EDLC. Como se puede observar en la Figura 3.17 estos elementos tienen una respuesta en frecuencia diferente, porque en el caso de un condensador la línea vertical, que corresponde al comportamiento capacitivo, se mantiene durante todo el intervalo de frecuencia, mientras que en un EDLC el comportamiento capacitivo solo se produce a muy bajas frecuencias (entre 0.1 Hz – 0.6 Hz), a frecuencias superiores aparecen otros fenómenos, tal como se explica en los modelos presentados a continuación.

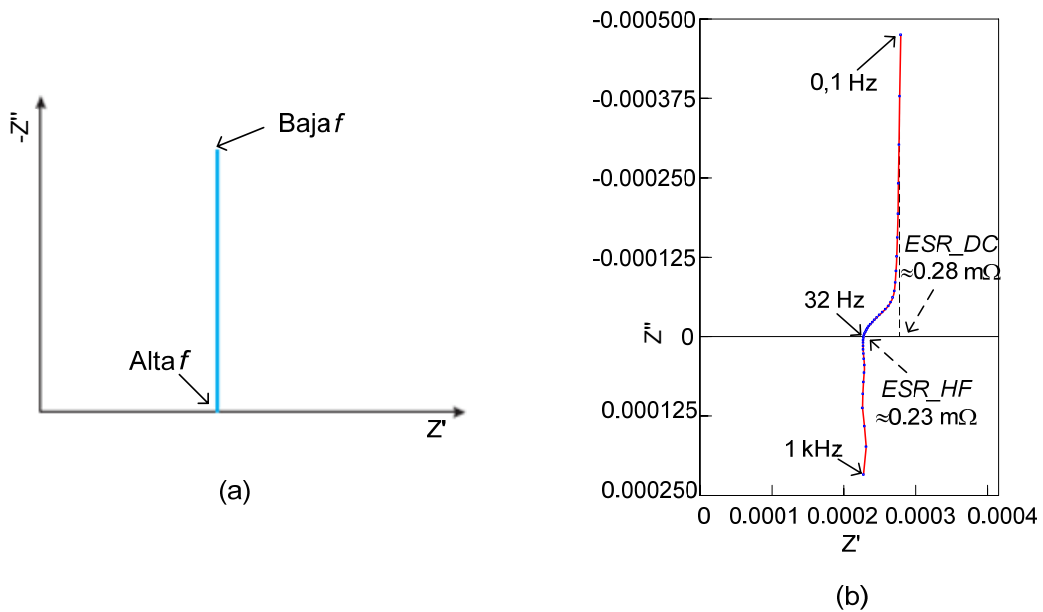


Figura 3.17. Comparación respuesta en frecuencia. (a). Condensador. (b). EDLC. Fuente: (Barsoukov, 2005) y (Gauchia, 2010)

El circuito presentado por (Lajnef, 2007) permite reproducir el comportamiento del SC en un intervalo relativamente amplio de frecuencia (0.1 Hz - 5 kHz). En este circuito la resistencia R_{acc} corresponde a la resistencia asociada a los electrodos y terminales de la celda. Los fenómenos de difusión que se presentan a bajas frecuencias son simulados por un circuito de una línea de transmisión RC (C_{acc} , R y C). La redistribución de carga se modela por medio de dos redes RC en paralelo ($C_d//R_d$, $R_l//C_l$) que tienen una constante de tiempo mucho mayor que la de la línea de transmisión. El proceso de autodescarga se representa por medio de una resistencia muy alta en paralelo denominada R_{lea} .

Finalmente para simular el comportamiento inductivo se utiliza el inductor L_s y la red LR en paralelo.

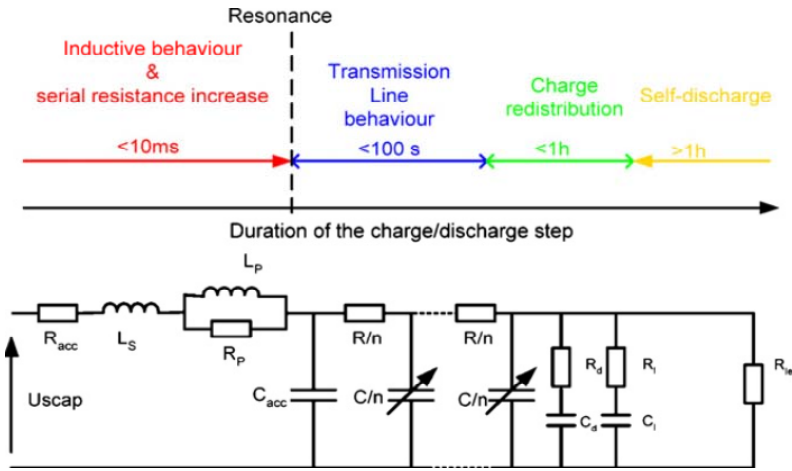


Figura 3.18. Modelo de SC presentado por (Lajnef, 2007)

En el caso del circuito desarrollado por (Rafik, 2007) el intervalo de frecuencia escogido por los autores va desde 1 mHz a 10 kHz. A diferencia del modelo presentado por (Lajnef, 2007), en ese circuito los autores representan la resistencia electrónica (asociada a los elementos que conducen la corriente) de los conductores (R_e) y la resistencia iónica (que representa la transferencia iónica) del electrolito (R_i). La función del condensador C_i del denominado “circuit 1” es cancelar la contribución de R_i a altas frecuencias. El “circuit 2” incrementa el valor de la capacidad a las denominadas frecuencias promedio (1 Hz-10 Hz). El “circuit 3” describe la corriente de descarga y la redistribución interna de cargas. El comportamiento a bajas frecuencias está representado por la línea de trasmisión RC formada por C_a , R_v y C_v . El comportamiento inductivo asociado a altas frecuencias se representa por medio del inductor L_s .

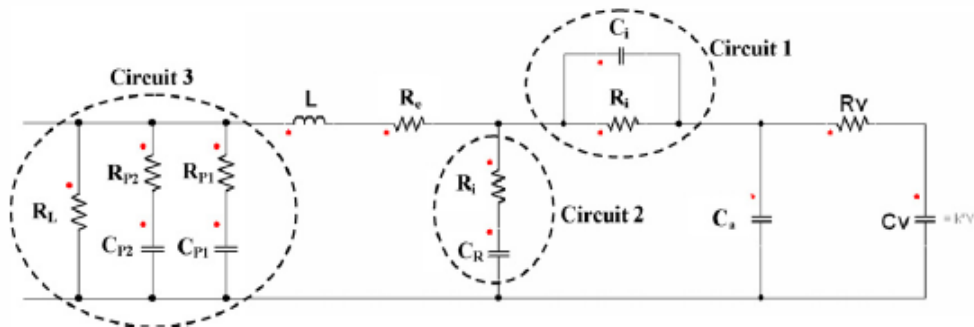


Figura 3.19. Modelo de SC presentado por (Rafik, 2007)

3.3. MODELADO DE MODULOS DE CELDAS DE IONES DE LITIO.

Para modelar sistemas compuestos por baterías de iones de litio en la literatura científica se encuentran diferentes tipos de circuitos. El caso más simple corresponde a un circuito compuesto por una fuente ideal de tensión en serie con una resistencia (Shafiei, 2011), (Abu-Sharkh, 2004), (Cun, 1996). Esta configuración sólo es recomendable para obtener una estimación inicial de la capacidad de la batería porque no permite modelar el comportamiento dinámico del sistema (Abu-Sharkh, 2004), (Chan, 2000).

Para simular los procesos electroquímicos de la batería, autores como (Gao, 2002), (Dubarry, 2007), (He, 2011) entre otros, utilizan circuitos que incluyen una o dos redes RC para modelar módulos o celdas individuales de iones de litio. En el trabajo de (Gao, 2002) se modela una celda utilizando el circuito mostrado en la Figura 3.20.(a) En este modelo los autores consideran que la fuente de tensión E depende de lo que ellos denominan estado de descarga “state of discharge” (SOD). La relación entre la tensión de circuito abierto (equilibrium potencial) y el SOD es determinada a partir de los resultados de una descarga completa a la corriente de referencia de 0.7 A. Las resistencias R_1 y R_2 conforman la resistencia interna R_{int} de la celda. Estos valores son calculados a partir de los resultados de las pruebas de descarga a dos valores de corriente diferentes (0.7 A y 0.28 A) mostrados en la Figura 3.20.(b).

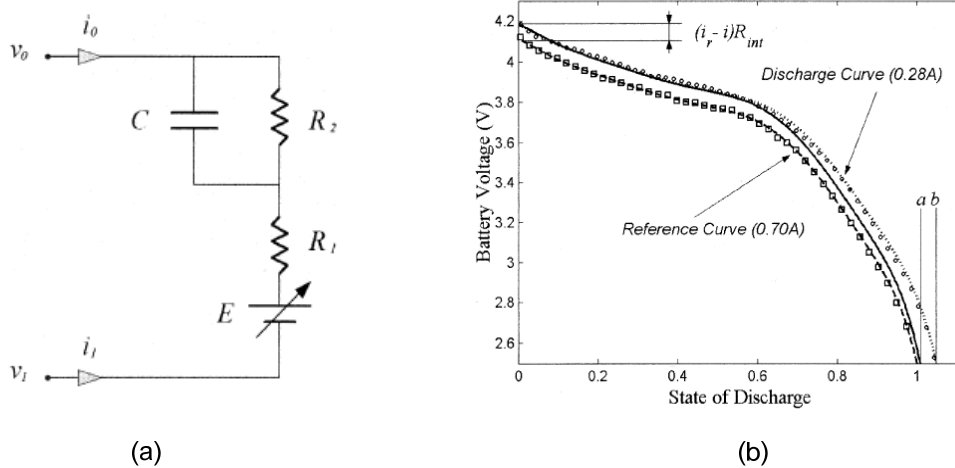


Figura 3.20. Modelo utilizado en (Gao, 2002). (a) Circuito. (b) resultados pruebas descargas

Para probar la validez del modelo los autores utilizan pulsos de corriente de descarga como el mostrado en la Figura 3.21.(a). Aunque en las simulaciones se

utilizan varios valores de R_1 y R_2 el modelo no puede reproducir completamente el comportamiento no lineal de la celda probada, tal como se presenta en la Figura 3.21.(b) (se muestra el resultado con la mayor desviación). Estos resultados reflejan que el comportamiento de R_1 y R_2 no es constante y no pueden ser modelados por parámetros de valor constante durante todo el intervalo de funcionamiento de la celda.

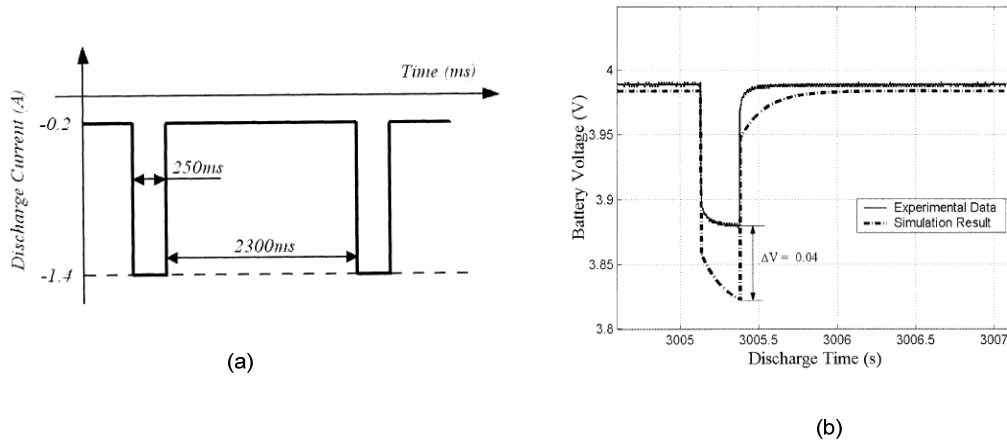


Figura 3.21. Resultados simulaciones (Gao, 2002). (a) Perfil de corriente. (b) Tensión celda

El circuito de la Figura 3.22 es utilizado en (Dubarry, 2007) para modelar la tensión de una celda de iones de litio. En este circuito la tensión V_o representa la tensión de circuito abierto de la celda que depende del estado de carga (SOC), esta función se calcula realizando una descarga completa a la celda a $C/25$, tal como se muestra en la Figura 3.23.a. Para determinar las resistencias R_1 , R_2 y R_3 los autores definen una resistencia experimental (R_{exp}) que se calcula como la diferencia de la tensión de carga menos la tensión de descarga entre la corriente de prueba. Los valores resistencia se calculan a partir de los resultados de carga completa vs. descarga completa realizadas a $C/5$ y $C/3$. En la Figura 3.23.b. se muestra la gráfica de carga vs. descarga completa a $C/3$.

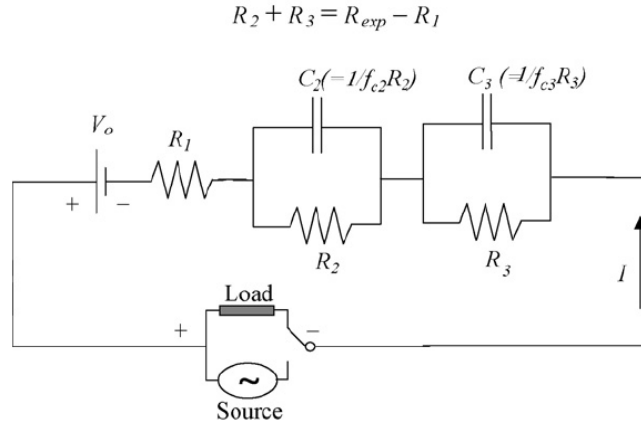


Figura 3.22. Circuito utilizado en (Dubarry, 2007)

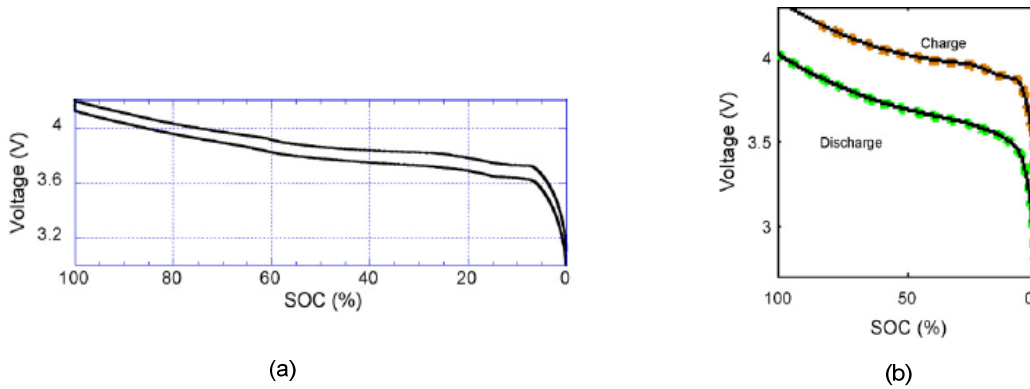


Figura 3.23. Descarga vs. carga completa (Dubarry, 2007). (a) C/25. (b) C/3

Los autores realizan la validación del modelo descargando completamente la batería a C/2 y 1C, tal como se muestra en la Figura 3.24. En la Figura las curvas (a) y (d) representan la tensión experimental para C/2 y 1C respectivamente. Las curvas (b) y (e) son las simulaciones a partir de los resultados obtenidos a una corriente de descarga de C/3. Finalmente, las curvas (c) y (f) corresponden a las simulaciones utilizando los resultados a C/5. Los resultados de las simulaciones muestran que para valores de SOC mayores al 60% el modelo propuesto no puede reproducir el comportamiento experimental. Los autores asocian estas diferencias a cambios en el potencial electroquímico de la celda. Sin embargo, estas diferencias pueden ser debidas a que la estimación de la relación entre la tensión OCV y el SOC, y las resistencias se realizan por medio de ensayos de cargas y descargas continuas, por lo que no se mide la tensión de circuito abierto después de un tiempo de reposo.

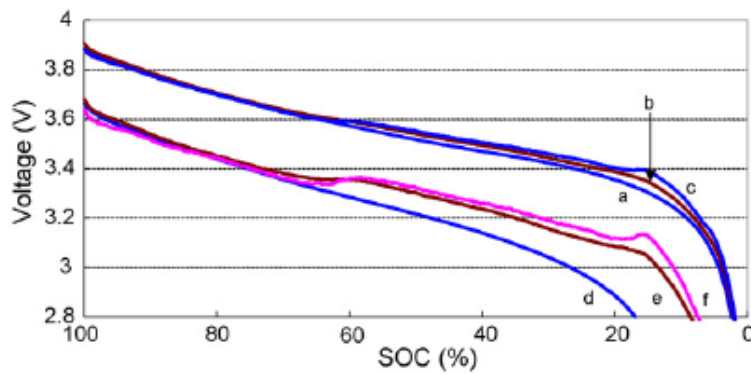


Figura 3.24. Resultado validación del modelo (Dubarry, 2007)

En (He, 2011) se usa el circuito mostrado en la Figura 3.25 para modelar un módulo de baterías de iones de litio. En este modelo U_{oc} corresponde a la tensión de circuito abierto, R_o es definida por los autores como la resistencia óhmica, las redes RC en paralelo de R_{pa}/C_{pa} y R_{pc}/C_{pc} describen la respuesta transitoria del módulo.

La relación entre la tensión de circuito abierto (U_{oc}) y el SOC se calcula a partir de ensayos experimentales. Estas pruebas se inician con el módulo completamente cargado (100% SOC), posteriormente se descarga con pulsos de corriente de 10% de la capacidad nominal (10% SOC), después de un tiempo de reposo se mide la tensión de circuito abierto. De esta forma se mide U_{oc} ante variaciones conocidas del SOC. Este proceso se repite cuando la batería está descargada, es decir, se aplican pulsos de carga del 10% de la capacidad nominal hasta completar el ciclo. Los resultados de esta prueba se muestran en la Figura 3.26.a.

Los valores de las resistencias y las capacidades se calculan a partir del perfil de corriente de prueba mostrado en la Figura 3.26.b. que se aplica cada 10% SOC desde el 90% hasta el 10%. La resistencia R_o se calcula como la caída de voltaje instantánea (ΔU) dividida por la corriente de prueba (I). Los demás elementos del circuito se calculan utilizando un filtro de Kalman Adaptativo que según los autores permite calcular de forma precisa los parámetros de un sistema no lineal.

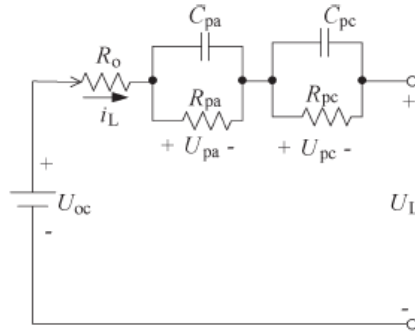


Figura 3.25. Circuito utilizado en (He, 2011)

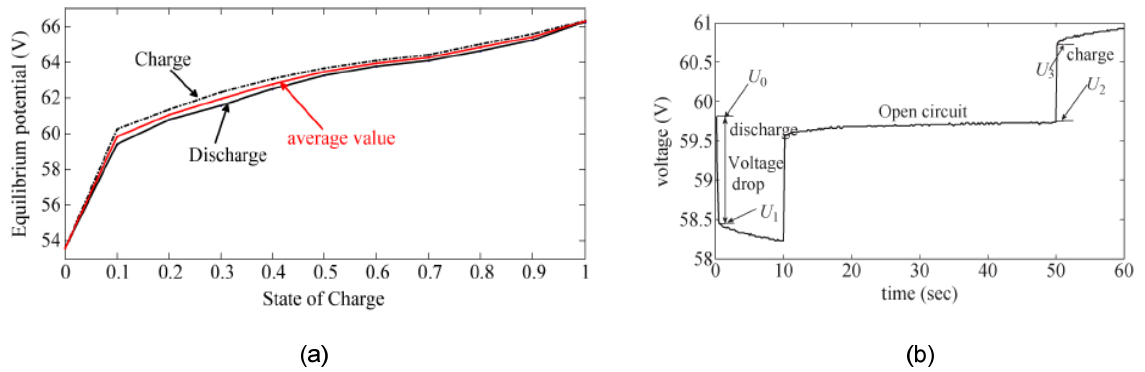


Figura 3.26. (a) Relación OCV vs. SOC. (b) Perfil de corriente de prueba. Fuente: (He, 2011)

Los resultados de la validación del modelo se presentan en la Figura 3.27. Tal como puede verse en la Figura, el modelo puede reproducir la tensión experimental hasta los 7000 s, tiempo en el cual se aprecia una variación que alcanza un error máximo del 4.15%. Cabe destacar que para simular el comportamiento no lineal los autores han realizado pruebas en todo el intervalo de funcionamiento del módulo y para obtener los parámetros de las redes RC han utilizado un algoritmo recursivo que requiere un alto nivel de programación.

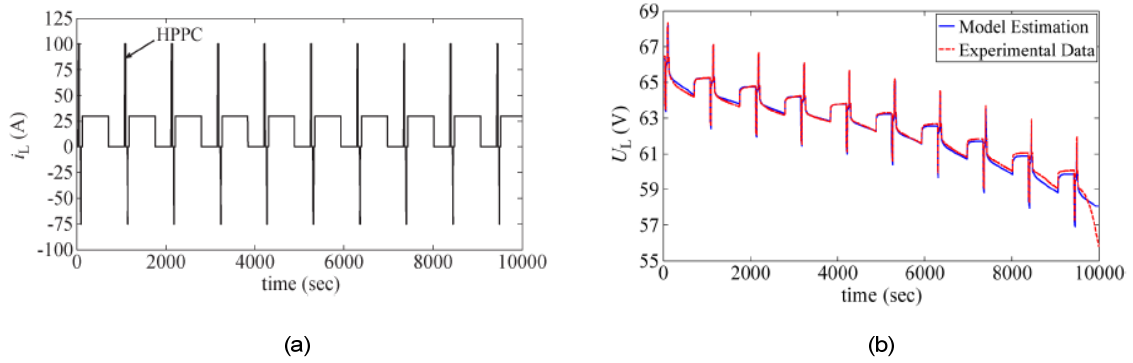


Figura 3.27. Validación modelo (He, 2011). (a) Corriente. (b) Tensión experimental vs. modelo

En el trabajo presentado por (He, 2012) se realiza la comparación de la respuesta de los circuitos presentados en la Figura 3.28, utilizando diferentes métodos para obtener los parámetros de estos circuitos. Los resultados del estudio reflejan que el circuito con dos redes RC en paralelo en el que se calculan sus parámetros por medio de algoritmos recursivos (filtro de Kalman) presenta mejores resultados que los otros circuitos probados.

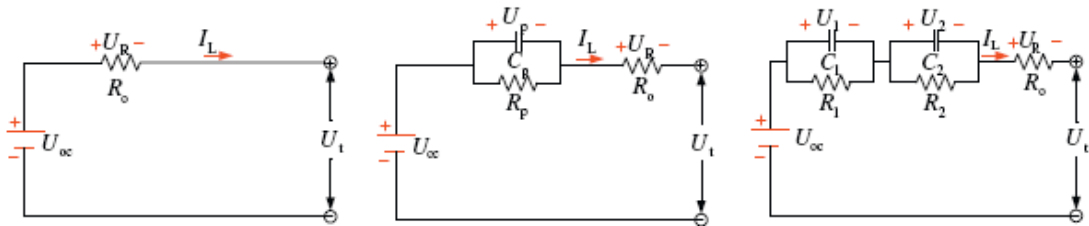


Figura 3.28. Circuitos probados en (He, 2012)

Modelos más complejos como los presentados por (Chen, 2006), (Abu-Sharkh 2004), contienen componentes no lineales con el objetivo de reproducir el comportamiento no lineal y la respuesta transitoria de la batería. El circuito propuesto por (Chen, 2006) mostrado en la Figura 3.29, incluye un condensador ($C_{capacity}$) y una fuente controlada de corriente con el objetivo de simular la dependencia de la capacidad del elemento con respecto de la corriente y del tiempo (battery runtime). La fuente de tensión controlada V_{oc} depende del estado de carga (SOC). La respuesta transitoria se modela por medio de una resistancia y dos redes RC en paralelo. Los parámetros del circuito se calculan a partir de los resultados de pruebas de interrupción de corriente como los mostrados en la Figura 3.30, realizadas a celdas de iones de litio de 850 mAh.

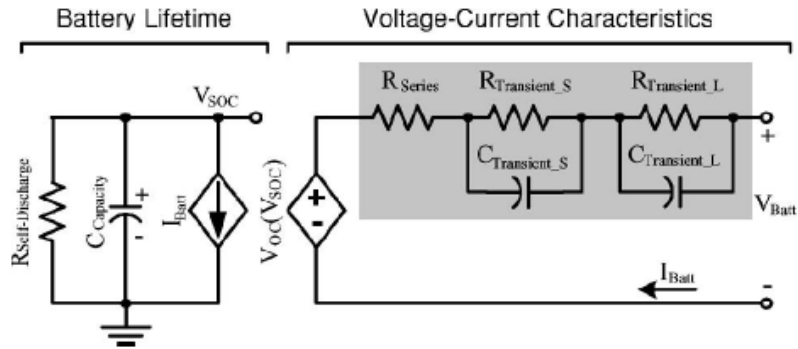


Figura 3.29. Modelo propuesto por (Chen, 2006)

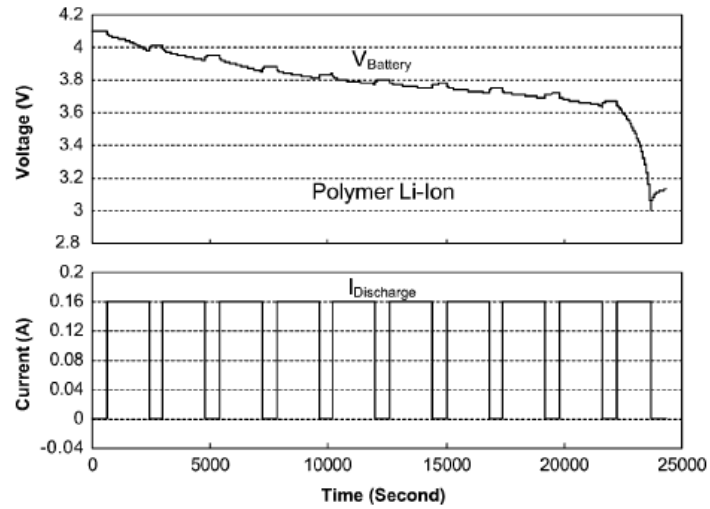


Figura 3.30. Pruebas interrupción de corriente realizadas en (Chen, 2006)

Los autores realizan la validación del modelo utilizando diferentes perfiles de corrientes, en la Figura 3.31 se muestra los resultados para uno de los perfiles utilizados. Los resultados de las simulaciones muestran que el modelo puede reproducir el comportamiento de la celda en los intervalos probados y según los autores se obtiene un error máximo de 20 mV.

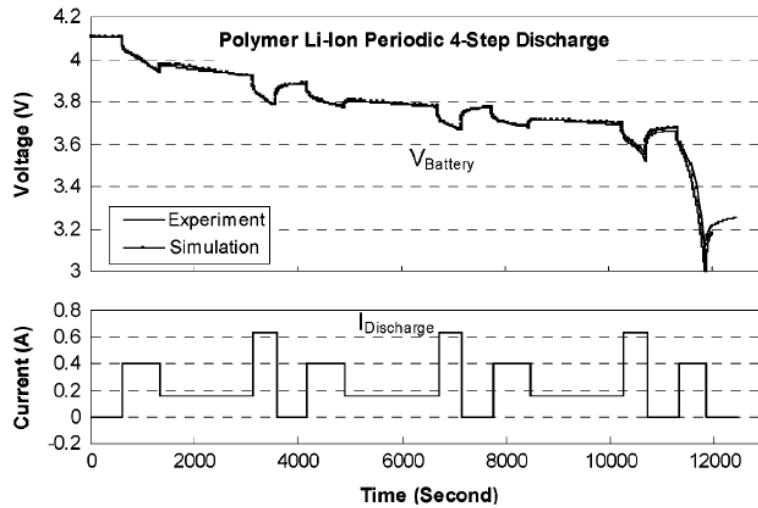


Figura 3.31. Validación modelo (Chen, 2006)

En el circuito presentado en (Abu-Sharkh, 2004) los autores incluyen un diodo Zener, tal como se muestra en la Figura 3.32. El diodo conectado con la red RC en paralelo tiene la función de simular una caída de tensión constante asociada a pequeñas corrientes. La fuente OCV se modela como una fuente ideal de tensión que depende del SOC. La resistencia R_p representa la resistencia de autodescarga. La red RC compuesta por C_{12} y R_{12} simula el comportamiento transitorio de la celda. R_{01} corresponde a la resistencia óhmica de la celda (resistencia de los terminales y colectores de corriente). Estos parámetros se calculan a partir de los resultados experimentales del procedimiento denominado por los autores “rapid tests” en el cual se realizan ciclos carga y descarga con unos pocos minutos de tiempo de reposo, tal como se muestra en la Figura 3.33.

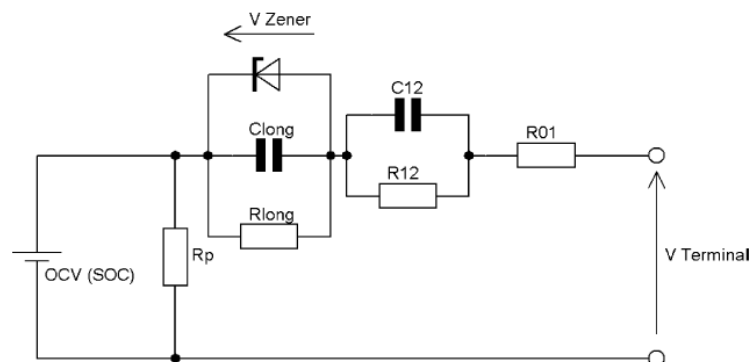


Figura 3.32. Modelo presentado por (Abu-Sharkh, 2004)

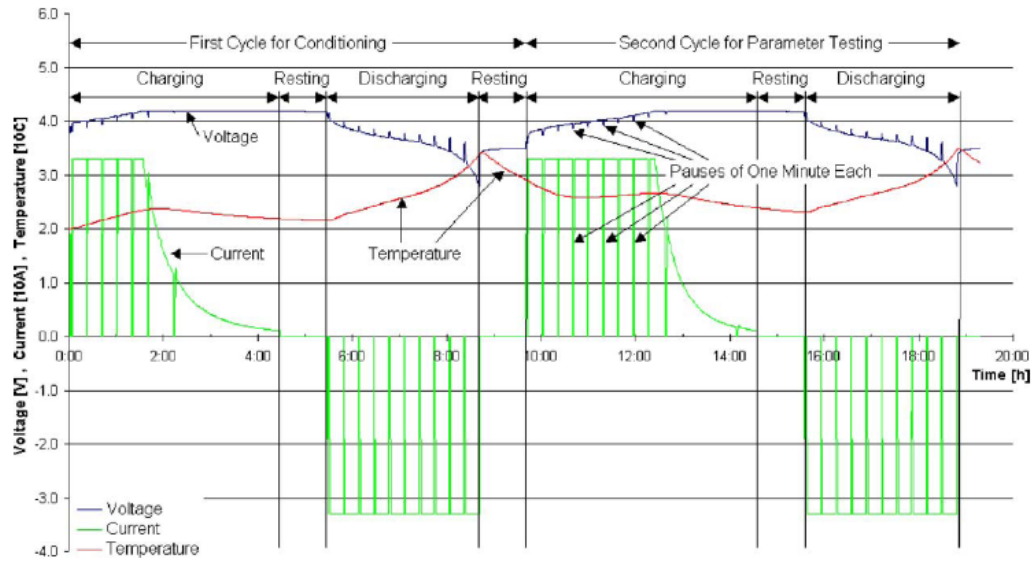


Figura 3.33. Resultados pruebas presentados en (Abu-Sharkh, 2004)

Para validar el modelo los autores comparan sus resultados con los resultados obtenidos por medio de la prueba de determinación de OCV-SOC con un tiempo de reposo de 12 h, utilizando celdas nuevas y envejecidas. Esta comparación se muestra en la Figura 3.34. Los resultados de las simulaciones muestran que el procedimiento experimental propuesto por los autores obtiene resultados muy similares a los obtenidos con un tiempo de reposo de 12 h. Sin embargo, según las conclusiones del estudio se debe mejorar el procedimiento o utilizar otro tipo de pruebas para obtener una mejor estimación de R_{01} y R_{long} , además de realizar el cálculo de R_p que no se presenta en el estudio.

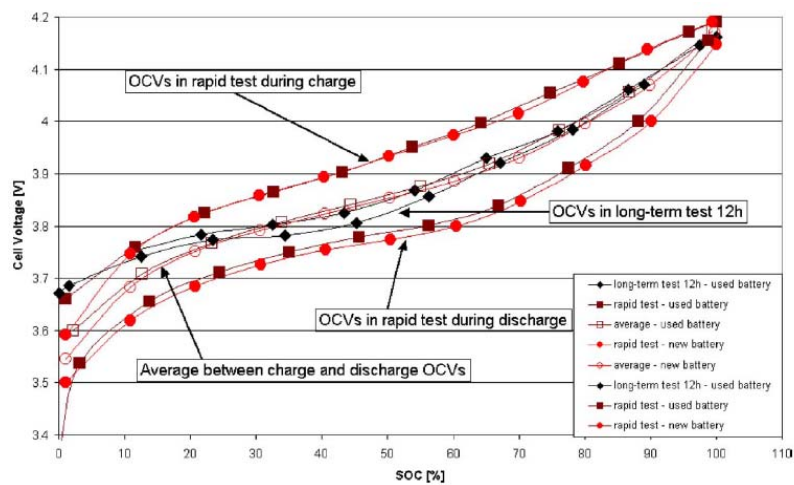


Figura 3.34. Comparación resultados presentados en (Abu-Sharkh, 2004)

Por otra parte, modelos basados en técnicas experimentales en el dominio de la frecuencia permiten determinar de forma muy precisa el comportamiento dinámico, caracterizado por ser no lineal, de sistemas electroquímicos tales como baterías (Karden, 2002). Las pruebas a diferentes frecuencias permiten distinguir los diferentes fenómenos que se producen en el interior de la celda electroquímica, tales como procesos de difusión, transferencia de cargas, entre otros. Por medio del análisis de los resultados de las pruebas, por ejemplo diagramas de Nyquist, se definen los componentes eléctricos asociados a los procesos dinámicos de la batería y se pueden determinar las diferentes constantes de tiempo asociadas a estos fenómenos (Andre, 2011a). Ejemplos de diagramas de Nyquist resultado de pruebas de espectroscopia de impedancia (EIS) y los circuitos propuestos para las celdas bajo prueba se muestran en la Figura 3.22.

Estos circuitos contienen elementos tales como impedancias Zarc (Z_{zarc}), impedancias Warburg (Z_w) y elementos de fase constante (CPE) que permiten modelar los procesos de difusión y transferencia de carga en el dominio de la frecuencia. Para implementar estos elementos en el dominio del tiempo es necesario reemplazarlos por sus equivalentes eléctricos. Por ejemplo un elemento Zarc puede aproximarse por medio de varias redes RC conectadas en serie (Buller, 2005). La impedancia Warburg puede ser simulada por un circuito de una línea de transmisión RC (Jossen, 2006).

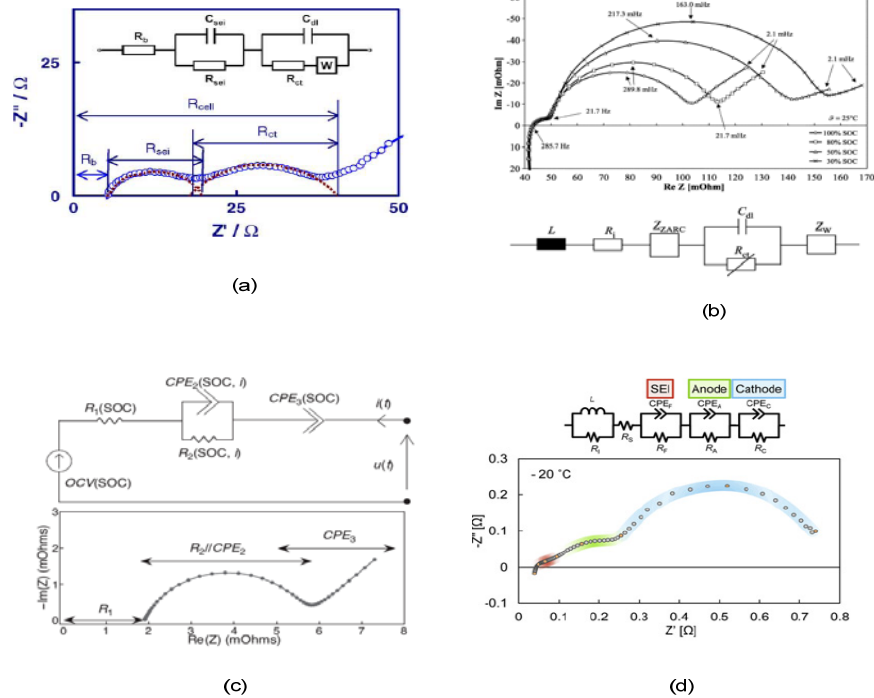


Figura 3.35. Resultados EIS presentados en (a).(Zhang, 2004) (b).(Buller, 2005) (c) (Montaru, 2010) y (d) (Momma, 2012)

A pesar de la exactitud que presentan estos modelos su utilización se ha centrado en caracterizar celdas individuales de iones de litio (Shafiei, 2006). Esto es debido a que los analizadores de impedancia presentan muy bajas corrientes a.c. de funcionamiento (desde 1 mA hasta 100 mA) por lo que para probar módulos es necesario tener un banco de pruebas especial que además del analizador incluya elementos tales como un potencióstato, que permita realizar las pruebas a corrientes más altas, lo que se traduce en una instalación costosa.

Otro tipo de enfoque encontrado en la literatura científica para modelar módulos de baterías de iones de litio es considerar el modelo de cada celda individual dentro del conjunto. Como ejemplo de este tipo de modelo se encuentran los trabajos de (Dubarry, 2009), (Wu, 2006), (Zhang, 2010), (Kim, 2011) y (Kim, 2012).

En (Dubarry, 2009) los autores proponen modelar los módulos de celdas de iones de litio a partir del circuito eléctrico mostrado en la Figura 3.36 denominado SCM (single circuit model) que permite simular el comportamiento de una celda. Para modelar un módulo de varias celdas los autores determinan valores normalizados por medios estadísticos (basados en el estudio de varias celdas) que incluyen en el SCM las variaciones debidas a la capacidad (relación $V_o - SOC$) y las variaciones de los valores de las resistencias de cada celda del módulo.

El modelo es utilizado para simular un módulo de tres celdas en serie obteniendo unos resultados aceptables. Sin embargo, debido a que el modelo está condicionado a la realización de pruebas a cada celda de un módulo puede no ser posible su aplicación en el caso de un módulo comercial y tal como explican los autores en las conclusiones del estudio, la complejidad del modelo puede ser mucho mayor en el caso de módulos compuestos por muchas celdas.

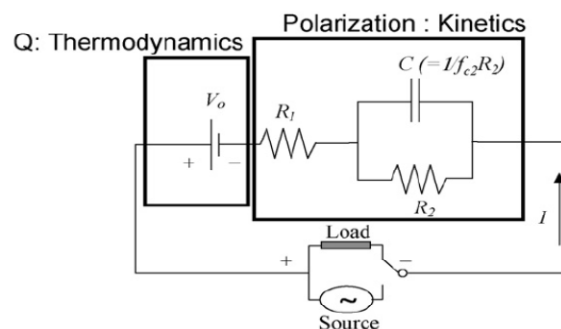


Figura 3.36. Modelo de módulo de baterías de iones de litio presentado por (Dubarry, 2009)

El trabajo presentado por (Wu, 2006) es un procedimiento de simulación para reproducir la descarga de módulos de baterías conectados en serie o en paralelo simplificando los sistemas a solo dos celdas en serie o en paralelo, tal como se muestra en la Figura 3.37. Para modelar una conexión serie los autores consideran que la tensión total del sistema corresponde a la suma de las tensiones en cada celda, que están definidas por una función que depende de la corriente y de la capacidad de cada elemento.

En el caso de conexiones en paralelo para realizar la simplificación, además de la función que define la tensión del sistema, se utiliza un algoritmo para estimar la distribución de corriente en cada rama en paralelo. En su estudio, los autores presentan la comprobación del modelo en el caso de módulos compuestos por pocas celdas. Debido a la alta carga computacional que requiere la aplicación de este procedimiento sólo es recomendable para simular sistemas compuestos por pocas celdas (Zhang, 2010).

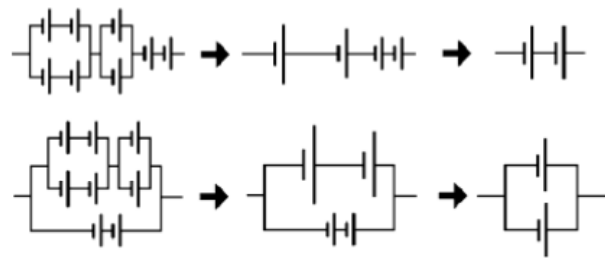


Figura 3.37. Simplificación de los módulos de baterías propuesta por (Wu, 2006)

En (Zhang, 2010) los autores proponen un modelo de multiceldas de iones de litio basado en el circuito de celda individual mostrado en la Figura 3.38. Los circuitos correspondientes a los módulos de celdas en serie y en paralelo se presentan en la Figura 3.39. (a) y (b). La tensión de la batería (V^B) corresponde en el circuito serie a la suma de la tensión de cada celda y la capacidad del conjunto serie estará limitada por la capacidad de la celda más débil (la que presente la menor capacidad).

En el caso de celdas conectadas en paralelo la tensión del módulo es igual a la tensión en cada celda. Las posibles diferencias en las celdas pueden producir que la distribución de corriente en cada rama sea diferente para mantener la tensión impuesta por la conexión en paralelo. Por esta razón los autores proponen que la

corriente de cada rama sea calculada con un algoritmo que reduce la carga computacional asociada a la iteración de módulos de muchas celdas.

La comprobación experimental se realiza con módulos compuestos por dos celdas conectadas en paralelo, tres celdas conectadas en serie y un módulo compuesto por 6 celdas conectadas tal como se muestra en la Figura 3.40. Los resultados de las simulaciones muestran una buena estimación de la tensión de los módulos y de la distribución de corriente en el caso de conexiones en paralelo. Sin embargo, aunque los autores proponen un algoritmo para disminuir la carga computacional del modelo, no se garantiza que este sea de fácil implementación en plataformas de simulación, porque para simular el comportamiento de los módulos serie y paralelo es necesario calcular la tensión total y las resistencias equivalentes a partir del modelo de la celda individual que consta de 25 parámetros, lo que puede producir una carga computacional excesiva en el caso de módulos de muchas celdas.

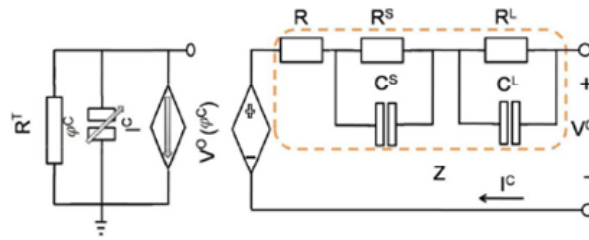


Figura 3.38. Modelo de celda de baterías de iones de litio utilizado en (Zhang, 2010)

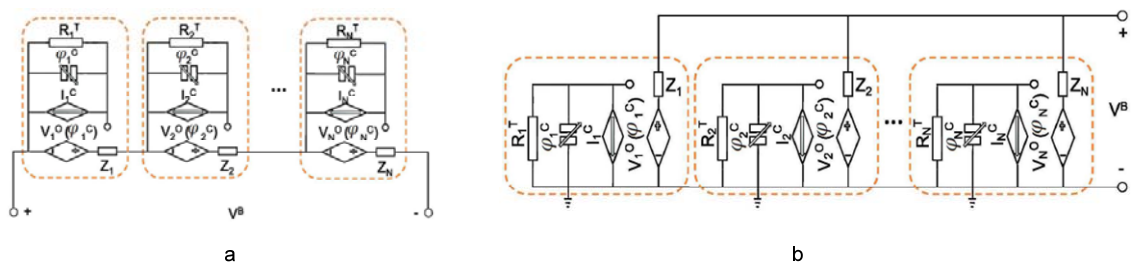


Figura 3.39. (a) Configuración serie y (b) Configuración paralelo propuesta por (Zhang, 2010)

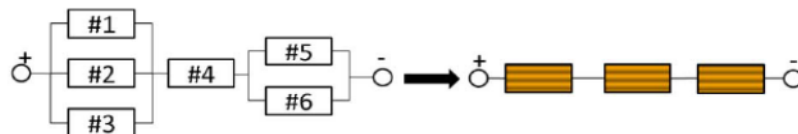


Figura 3.40. Módulo de 5 celdas utilizado en (Zhang, 2010)

En el trabajo de (Kim, 2011) se propone un modelo multiceldas realizado a partir del modelo híbrido de una celda mostrado en la Figura 3.41. Este modelo es una modificación de los modelos denominados “runtime battery” (Chen, 2006) (Zhang, 2010) en el que se reemplaza la red RC y la fuente de corriente controlada por un algoritmo que reproduce la variación no lineal de la capacidad de la batería y que está basado en el modelo KiBam (kinetic battery model) (Rao, 2005).

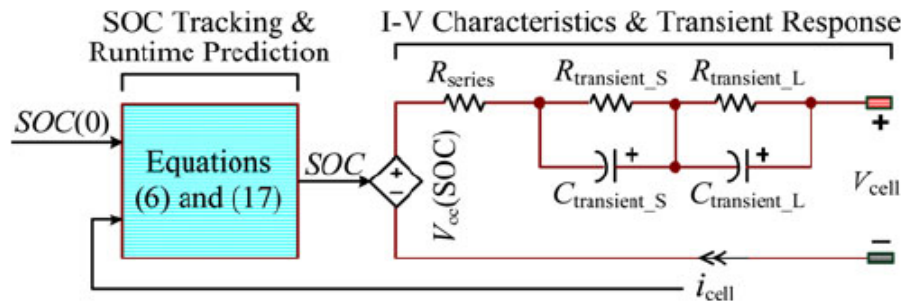


Figura 3.41. Modelo de celda de baterías de iones de litio utilizado en (Kim, 2011)

La comprobación del modelo se realiza con un módulo de 6 celdas en serie conectado a un circuito impreso (construido por los autores) que permite controlar la carga o descarga de las celdas de forma individual, tal como se muestra en la Figura 3.42. Los resultados del estudio muestran que el modelo propuesto puede ser utilizado en el caso de celdas individuales y del módulo serie probado. Aunque los autores presentan unos buenos resultados en el caso de módulos serie, la cantidad de parámetros (28) que deben ser estimados para determinar el modelo de celda individual pueden hacer complicado la extensión del modelo a módulos de baterías de muchas celdas conectadas en serie o de conexiones de celdas en paralelo.

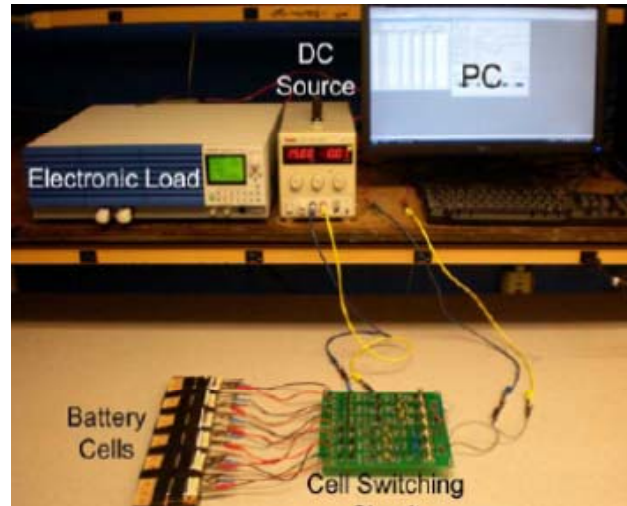


Figura 3.42. Montaje experimental utilizado en (Kim, 2011)

El trabajo propuesto por (Kim, 2012) utiliza dos procesos previos de selección de las celdas que van a conformar un módulo serie. El primer proceso corresponde a seleccionar las celdas con una capacidad parecida. El segundo proceso, que se realiza después del anterior, determina la resistencia de las celdas de forma que las celdas con capacidades y resistencias similares son las que se utilizan para conformar el módulo. Dado que las características de las celdas son similares el circuito utilizado por los autores para simular el conjunto serie corresponde al mostrado en la Figura 3.43, donde N representa el número de celdas en serie.

El modelo es probado con módulos de dos y tres celdas en serie que están formados por celdas preseleccionadas y con celdas sin preselección. Las simulaciones muestran que los módulos compuestos por las celdas seleccionadas tienen un funcionamiento más estable que los módulos creados con celdas con valores de capacidad y resistencia diferentes. Debido a que los resultados muestran que el modelo solo es válido en módulos compuestos por celdas que se han preseleccionado, la aplicación de este procedimiento puede no ser posible en el caso de módulos comerciales en los cuales no hay posibilidad de que el usuario final pueda aplicar los dos procesos de preselección propuestos por los autores.

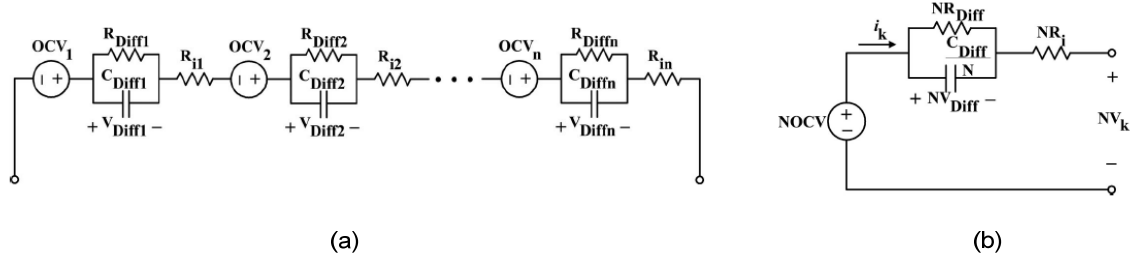


Figura 3.43. (a) Configuración serie y (b) circuito equivalente propuesto por (Kim, 2012)

Para modelar el funcionamiento de una batería, además de un circuito eléctrico que permita reproducir la respuesta de tensión en bornes del elemento, es necesario calcular o estimar el estado de carga (SOC) de la batería. En la literatura científica se encuentran diversos métodos que permiten calcular el SOC. Dentro de los más utilizados en baterías de iones de litio se encuentran la integración de amperios hora, la determinación de la relación de la tensión de circuito abierto (OCV) y el estado de carga (SOC), y métodos de estimación basados en algoritmos adaptativos como los filtros de Kalman.

La medida de amperios·hora entrantes y salientes de la batería es un método ampliamente utilizado para estimar el estado de carga en baterías basadas en cualquier tecnología (Piller, 2001), (Plett, 2004a). Partiendo de un SOC inicial por medio de la ecuación (3.9) se puede calcular el SOC de la batería. Donde SOC_0 corresponde al valor inicial del estado de carga, C_n es la capacidad nominal de la batería, I_{batt} es la corriente consumida o entregada e I_{loss} es la corriente de pérdidas. Para garantizar una buena estimación del SOC es necesario tener una buena medida de la corriente de forma continua, una buena estimación del SOC inicial (SOC_0) y evitar la acumulación de errores debida al método de integración o la determinación del SOC_0 .

$$SOC = SOC_0 + \frac{1}{C_n} \cdot \int_{t_0}^t (I_{batt} - I_{loss}) \cdot dt \quad (3.9)$$

Para determinar la relación que permite calcular el SOC a partir de la tensión de circuito abierto (OCV) es necesario medir la tensión en bornes de la batería (después de un periodo de relajación) ante variaciones conocidas del estado de carga (SOC). Debido a que es necesario mantener la batería sin carga hasta

alcanzar un OCV estable este método no puede ser utilizado en aplicaciones dinámicas (Plett, 2004b).

Los métodos de estimación del SOC de baterías de iones de litio basados en filtros de Kalman son ampliamente utilizados en aplicaciones de vehículos híbridos y eléctricos. El filtro de Kalman es un algoritmo que permite mediante ecuaciones recursivas estimar de forma dinámica el estado de un sistema a partir de un modelo inicial (Plett, 2004a). Como ejemplo del uso de algoritmos basados en filtros de Kalman para estimar el SOC de módulos de baterías de iones de litio están los trabajos propuestos por (Plett, 2004b), (Plett, 2004c), (Dai, 2012), (He, 2011).

3.4. CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones de la revisión del estado del arte.

3.4.1. Modelado de supercondensadores

Los circuitos que permiten modelar los diferentes fenómenos electroquímicos de un EDLC presentan redes RC que tienen diferentes constantes de tiempo y además incluyen elementos inductivos que simulan el comportamiento a altas frecuencias. Dependiendo de la duración de la aplicación se presentarán unos u otros fenómenos, de acuerdo a las constantes de tiempo que las caracterizan, como se muestra en los circuitos analizados. Además, en el caso de aplicaciones dinámicas, el proceso transitorio también se verá afectado por los diferentes fenómenos producidos al interior del dispositivo. Debido a las diferencias encontradas en los modelos de un condensador y un EDLC se considera necesario verificar si los enfoques utilizados de forma general para modelar conexiones serie de EDLC utilizando condensadores convencionales permiten reproducir con exactitud el comportamiento dinámico de una cadena de SCs conectados en serie.

Por otra parte, en los modelos de conexiones serie de EDLC encontrados en la bibliografía, no se considera el efecto de los circuitos de ecualización, ni de los demás elementos pasivos que conforman la conexión serie. Aunque tal como se explicó en el capítulo 2, en muchas aplicaciones el equilibrio de tensión se hace conectando circuitos activos entre parejas de SCs por lo que en el caso de

conexiones de muchas celdas estos circuitos podrían afectar el comportamiento del conjunto serie.

Por la tanto, debido a las diferencias encontradas en las técnicas de modelado de las conexiones serie de SCs y de las celdas individuales de SC, explicadas en los párrafos anteriores, en este trabajo se va a verificar si los enfoques utilizados de forma general para modelar conexiones serie permiten reproducir con exactitud el comportamiento dinámico de una cadena de SCs conectados en serie. Este análisis se explicará en el apartado 4.1 de esta memoria. Además, se va a estudiar el efecto de los circuitos de ecualización y demás elementos pasivos utilizados en las conexiones serie de SCs, para determinar si es necesario considerar su influencia en la realización de un modelo que permita reproducir el comportamiento dinámico de una cadena serie de SCs. Este estudio se expondrá en los apartados 4.3 y 4.4 de la memoria. El montaje de las pruebas y la validación experimental de los modelos se realizará en el Laboratorio de Sistemas de Almacenamiento (LEESS) de la Universidad Carlos III de Madrid

3.4.2. Modelado de baterías de iones de litio

Como resultado de la revisión bibliográfica acerca de los circuitos disponibles en la literatura científica para modelar módulos de baterías de iones de litio se puede concluir que la validez de la mayoría de los circuitos encontrados se limita a celdas individuales. En cuanto a la exactitud de los modelos, se ha comprobado que aquéllos que consideran el efecto de la variación del estado de carga (SOC), es decir, aquéllos en que los parámetros del circuito son calculados en función del SOC, presentan mejores resultados en comparación con los modelos que utilizan parámetros de valores constantes. Resultan particularmente interesantes los resultados obtenidos por (Chen, 2006) debido a que los autores consideran la dependencia de la capacidad de la celda con respecto de la corriente y el tiempo, denominado por los autores “battery runtime”, con lo que se mejoran los resultados de simulación del modelo.

En relación a las técnicas experimentales de modelado se deduce, a partir de lo expuesto en los apartados anteriores, que los modelos determinados a partir de pruebas de descarga completa presentan peores resultados de simulación, que los calculados a partir de pruebas que utilizan pulsos de corriente constante seguidas de un tiempo de estabilización que permiten determinar la tensión de circuito abierto (OCV) en reposo.

Con respecto al modelado de módulos se encuentra que la técnica de modelado utilizada de forma general es la interrupción de corriente. Cabe destacar que los modelos que permiten reproducir mejor el comportamiento del módulo probado son los que sus parámetros han sido calculados utilizando algoritmos recursivos (tales como filtros de Kalman). El inconveniente de estos modelos es que requieren alto nivel de programación y una carga computacional alta. Los modelos de módulos basados en modelos multiceldas presentan la desventaja de que es necesario estimar muchos parámetros y tienen una alta carga computacional. Por otra parte, estos modelos parten de la hipótesis de que el comportamiento del módulo es el mismo desde el 0% al 100% del SOC sin analizar las restricciones impuestas por el sistema de control (Battery Management System BMS) que es indispensable en cualquier aplicación práctica.

Teniendo en cuenta los resultados de la revisión bibliográfica, se concluye que no hay un modelo ampliamente aceptado que permita reproducir, no el comportamiento de una celda individual, sino de un módulo compuesto por varias celdas. En esta investigación se va a estudiar un módulo de celdas comercial de 50 Ah de capacidad asignada. Inicialmente, se va a determinar si a partir de ensayos de interrupción de corriente y considerando la dependencia de la capacidad del módulo con respecto de la corriente y el tiempo es posible mejorar la exactitud del modelo sin necesidad de utilizar algoritmos recursivos. Además, se va a determinar si por medio de pruebas en el dominio de la frecuencia se puede obtener modelos con exactitud igual o mejor a los reportados por autores que han utilizado algoritmos recursivos. Este análisis se expondrá en los apartados 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4 de esta memoria.

Finalmente y con el objetivo de mejorar en lo posible los modelos existentes, se analizará el efecto de la integración de las celdas y los circuitos de protección y control que conforman un módulo comercial, con el objetivo de determinar una unidad funcional que permita disminuir la carga computacional en comparación a los modelos multiceldas y que además permita considerar el comportamiento del módulo utilizando la menor cantidad de parámetros posibles (apartado 5.5 de la memoria). El montaje de las pruebas y la validación experimental de los modelos se llevará a cabo en el Laboratorio LEES de la Universidad Carlos III de Madrid.

4. MODELADO DE CADENAS DE SUPERCONDENSADORES

Las aplicaciones donde se utilizan SCs requieren de forma general pulsos de carga y descarga. Debido a que los SCs son sistemas de almacenamiento de energía que admiten ciclos de carga y descarga cortos son utilizados en aplicaciones con tiempos de descarga desde 10 ms a unos pocos segundos (UPS, arranque de grandes motores) hasta aplicaciones que tienen periodos de carga descarga de alrededor de 1-10 min, además algunas aplicaciones requieren altas aportaciones de corriente de hasta 600 A (Lajnef, 2007). Estas características determinan que en la mayoría de aplicaciones los SCs estarán funcionando en un régimen dinámico. Por lo tanto, es necesario contar con modelos que permitan simular el comportamiento dinámico de estos dispositivos.

Debido a las diferencias encontradas en la revisión bibliográfica (explicadas en el capítulo del estado del arte) con respecto a los modelos utilizados para simular el comportamiento de celdas individuales de SC y conexiones serie de SCs, en este capítulo se explica el estudio realizado para determinar un modelo que permita reproducir el comportamiento dinámico de una cadena serie de SCs.

Este análisis se inicia con la comprobación experimental de los modelos utilizados por otros autores y presentados en el estado del arte. Para comprobar la validez de estos modelos se utilizan dos perfiles de corriente dinámicos. Posteriormente por medio de pruebas en el dominio de la frecuencia se caracteriza el módulo bajo estudio y sus resultados se comparan con los resultados obtenidos en los modelos iniciales. Finalmente, se propone una unidad funcional que reproduce la respuesta en frecuencia del módulo probado, por lo que permite modelar módulos de celdas de SCs de forma muy precisa.

Considerando las recomendaciones del fabricante y los trabajos de otros autores (Wright, 1998), (Miller, 1994) se toma como caso de estudio un conjunto de 6 SCs conectados en serie, debido a que corresponde a la conexión serie básica por la que están formados los módulos comerciales. La capacidad equivalente del conjunto corresponde a 500 F y la tensión de trabajo se determina entre 11 V y 15 V, lo que permite su integración con sistemas de almacenamiento de 12 V tales

como baterías. Las especificaciones de los SCs utilizados para realizar la conexión serie se muestran en la tabla 4.1.

Capacidad (C)	3000 F
Tensión máxima (U _{max})	2.7 V D.C.
Resistencia serie DC (ESR DC)	0.29 mΩ
Resistencia serie 1 kHz (ESR 1 kHz)	0.24 mΩ
Corriente de descarga (I _c)	5.2 mA
Corriente de corto circuito (I _{sc})	4800 A
Energía específica máxima (E _{max})	5.52 Wh/kg
Potencia específica máxima (P _{max})	13.8 W/kg
Peso (m)	0.55 kg

Tabla 4.1. Especificaciones BCAP 3000F –P270

La conexión en serie de los 6 elementos se realiza con el kit de integración dado por el fabricante (Maxwell, 2009) compuesto por el circuito de ecualización activo (PCBA 106610), barras, tornillos y tuercas de conexión y se siguen las instrucciones dadas en el manual de usuario del kit de integración. En la Figura 4.1 se muestra el conjunto de 6 SCs conectados en serie.



Figura 4.1. Conexión 6 SCs en serie

4.1. MODELADO DEL CONJUNTO DE SCs EN SERIE A PARTIR DE UN MODELO INDIVIDUAL

En este apartado se va a comprobar experimentalmente si el conjunto de 6 SCs conectados en serie puede ser modelado utilizando los dos enfoques más utilizados presentados en el estado del arte. Primero se va a considerar un modelo RC a partir de los datos de un SC. Posteriormente se realizará la comprobación del modelo del conjunto a partir de un modelo individual obtenido por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) que permite

reproducir el comportamiento dinámico y los fenómenos de difusión de un SC (celda individual).

En ambos casos se considera que todos los parámetros de los elementos son iguales (cada SC puede ser modelado con el mismo circuito) y se desprecian los efectos del circuito de ecualización y de los elementos de conexión. La corriente es la misma para todos los elementos y la tensión del conjunto es igual a la suma de las tensiones individuales.

4.1.1. Modelo red RC

Autores como (Lukic, 2008), (Dougal, 2002), (Ortuzar, 2007) consideran que una conexión serie de SCs puede ser simulada por medio de n idénticas redes RC que representan a cada SC conectado en el conjunto. Para modelar el conjunto de 6 SCs (mostrado en la Figura 4.1) la red RC consiste en una resistencia equivalente de 1,74 mohm ($ESR_t = 6 \cdot ESR$) y una capacidad equivalente de 500 F ($C_t = C/6$) tal como se muestra en la Figura 4.2.

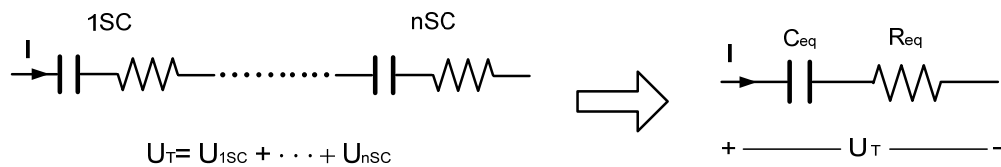


Figura 4.2. Circuito equivalente red RC

4.1.2. Modelo del conjunto a partir del modelo individual de EIS

La técnica de la espectroscopia de impedancia es un método experimental que permite determinar la impedancia compleja de sistemas electroquímicos tales como pilas de combustible (Cooper, 2006), baterías y supercondensadores (Buller, 2005). Modelos de SC individuales presentados en (Rafik, 2007), (Lajnef, 2007), (Gauchia, 2010) reproducen de forma muy precisa el comportamiento dinámico de SC de alta capacidad (por encima de 2000 F). El modelo escogido para realizar esta comprobación es el circuito desarrollado por (Gauchia, 2010) que se muestra en la Figura 4.3. Este modelo presenta resultados similares a los obtenidos por los otros autores con la ventaja que utiliza menos parámetros, lo cual reduce el tiempo de simulación y facilita su implementación en programas de simulación (Gauchia, 2010). El modelo de la cadena de 6 SCs

está formado por $n=6$ modelos de SC ($1SC \cdot 6$) conectados en serie tal como se muestra en la Figura 4.4.

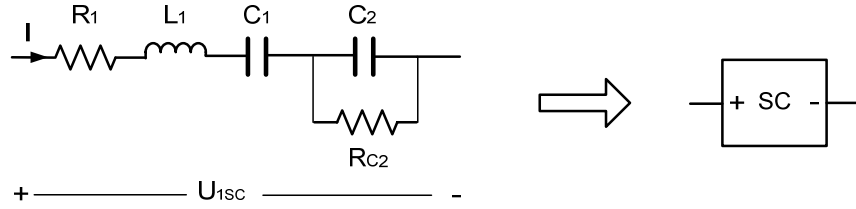


Figura 4.3. Circuito equivalente 1 SC presentado en (Gauchia, 2010)

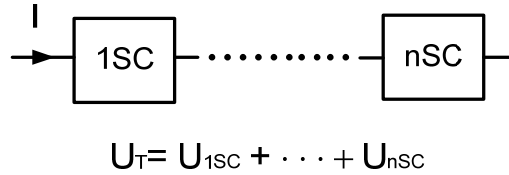


Figura 4.4. Circuito equivalente $1SC \cdot 6$ a partir del modelos de 1 SC

4.1.3. Verificación experimental de los modelos.

Para comprobar la validez de los modelos propuestos por otros autores y los modelos determinados en esta investigación se utiliza el montaje experimental mostrado en la Figura 4.5. Esta configuración permite simular aplicaciones en tiempo real por medio del sistema de control y adquisición de datos dSPACE Real-time OS, porque simultáneamente se controlan las señales de la fuente c.c. y la carga electrónica (señales de control) y se almacenan en tiempo real las medidas registradas por los sensores de tensión y corriente (medidas).

De forma general las pruebas de verificación y/o validación experimental realizadas durante esta investigación consistirán en generar una señal de corriente de prueba que permita la carga o la descarga del conjunto probado. Se considera la descarga del elemento como una señal de corriente positiva (aportada por la carga electrónica) y la carga como una señal de corriente negativa (aportada por la fuente c.c.).

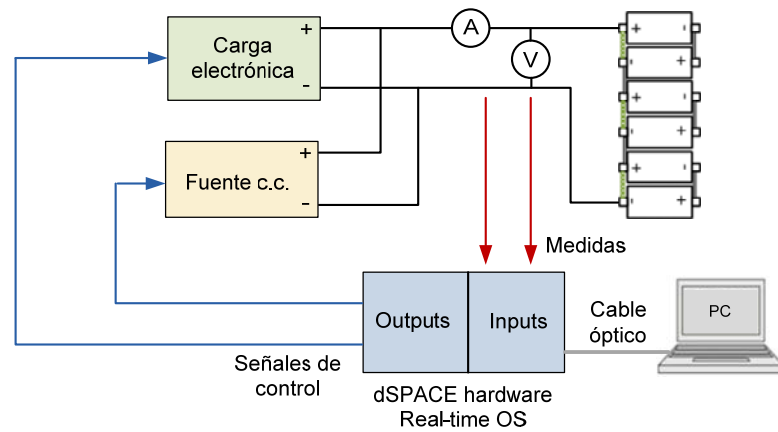


Figura 4.5. Esquema de montaje verificación modelos 6 SCs

Con el objetivo de comprobar si los modelos definidos en los apartados 4.1.1 y 4.1.2 pueden reproducir el comportamiento de la conexión serie de 6 SC, se realiza una verificación experimental utilizando dos perfiles de corrientes diferentes, tal y como se explica a continuación.

Caso 1: Perfil de corriente 150 A.

Esta corriente corresponde a un perfil abrupto de 150 A (corriente máxima dada por el fabricante) y una duración menor a 50 s, tal como se muestra en la Figura 4.6. El valor inicial de la tensión del conjunto de 6 SCs corresponde a 15 V. La comparación de la tensión en bornes de la conexión serie y la tensión de los modelos se presentan en la Figura 4.7.

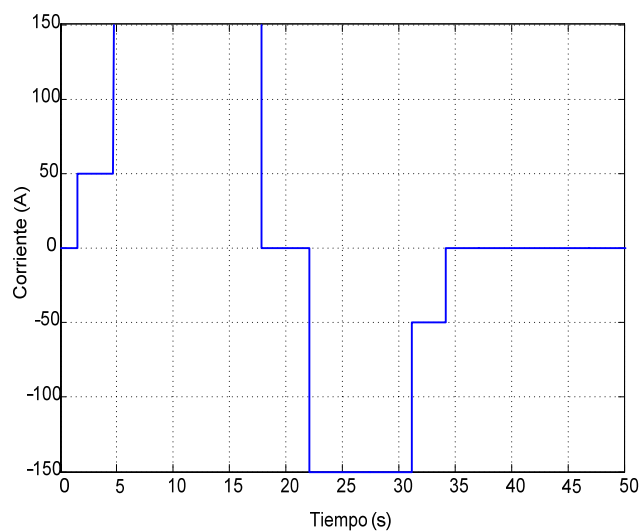


Figura 4.6. Perfil corriente 150 A.

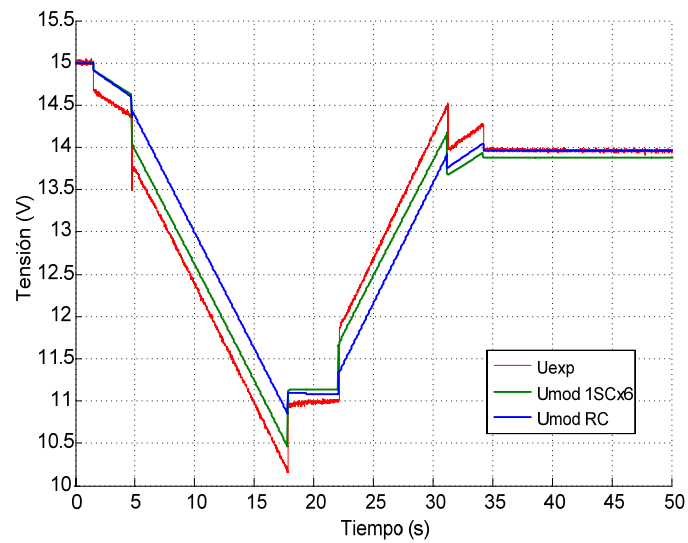


Figura 4.7. Tensión experimental vs. tensión modelos 1SCx6 y RC. Perfil 150A.

Caso 2: Perfil de corriente 50 A.

En la Figura 4.8 se observa la corriente de prueba que corresponde a un perfil de carga-descarga de 50 A. La tensión inicial de la conexión serie de 6 SCs corresponde a 12,1 V. Los resultados de la validación experimental se presentan en la Figura 4.9.

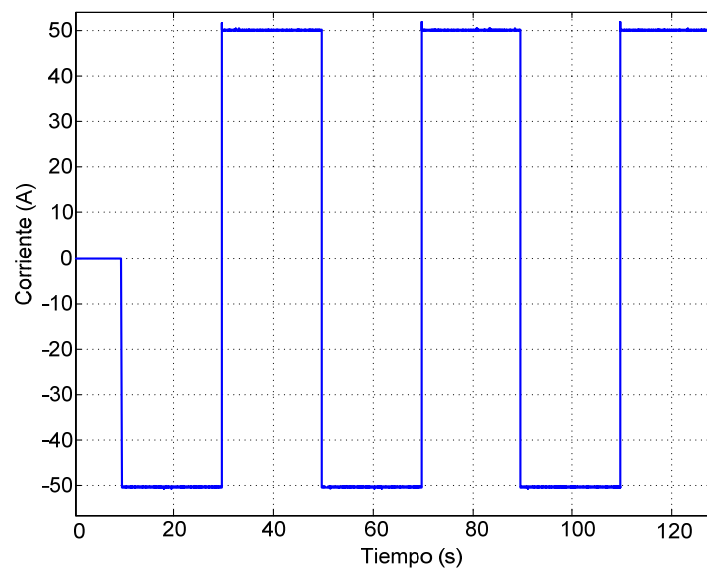


Figura 4.8. Perfil de corriente 50A.

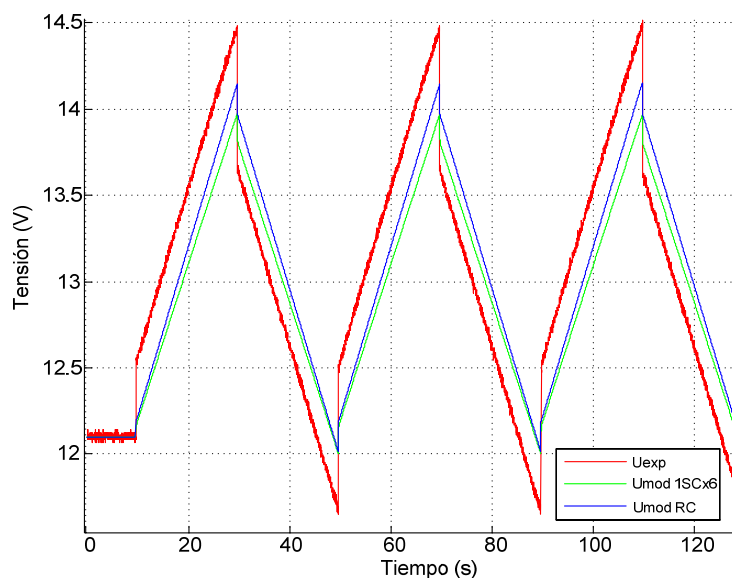


Figura 4.9. Tensión experimental vs. tensión modelos 1SCx6 y RC. Perfil 50A.

Las simulaciones muestran que los modelos utilizados no reproducen completamente el comportamiento del conjunto de 6 SCs conectados en serie. Tal como se puede ver en las Figuras 4.7 y 4.9 los modelos no tienen en cuenta los efectos de los circuitos de ecualización y demás elementos pasivos de la conexión serie. Además en el caso del modelo RC no puede reproducir los fenómenos transitorios con suficiente exactitud.

Debido a las diferencias presentadas al utilizar el modelo de 1 SC para reproducir el comportamiento del conjunto serie de 6 unidades, se va a modelar el conjunto serie utilizando la técnica de la espectroscopia de la impedancia electroquímica (EIS) para determinar las diferencias existentes entre un SC individual y la cadena serie de SCs, tal como se explica en el próximo apartado.

4.2. MODELADO DE 6 SCs SERIE UTILIZANDO EIS.

El módulo bajo prueba corresponde a un conjunto de 6 SCs, mostrado en la Figura 4.1, con una capacidad equivalente de 500 F y una tensión máxima de trabajo de 15 V. La influencia de la tensión del conjunto se determina por medio de 4 tensiones de prueba: 6 V, 9 V, 12 V y 15 V. Para conocer los resultados de EIS en condiciones reales de trabajo del módulo se utiliza el procedimiento presentado en (Gauchia, 2010) aplicado al módulo serie.

En este procedimiento, la señal de tensión generada por el analizador de impedancia (SOLARTRON 1260) se utiliza para controlar de forma externa la corriente generada por una carga electrónica y una fuente c.c, por lo tanto se puede realizar el experimento de EIS a la corriente real de trabajo sin la necesidad de utilizar elementos adicionales tales como un potencióstato. De esta forma los semiciclos de carga son aportados por la fuente y los de descarga por la carga electrónica. Al conectar en paralelo el conjunto de 6 SCs serie a ambos instrumentos se puede generar un rizado de tensión en bornes del módulo que permite determinar la impedancia.

Para descomponer la señal generada por el analizador y sincronizar todos los instrumentos durante el experimento se utiliza el sistema dSpace que permite el control del experimento en tiempo real. En la Figura 4.10 se muestra un esquema del experimento realizado. La Figura 4.11 corresponde a una fotografía del montaje utilizado.

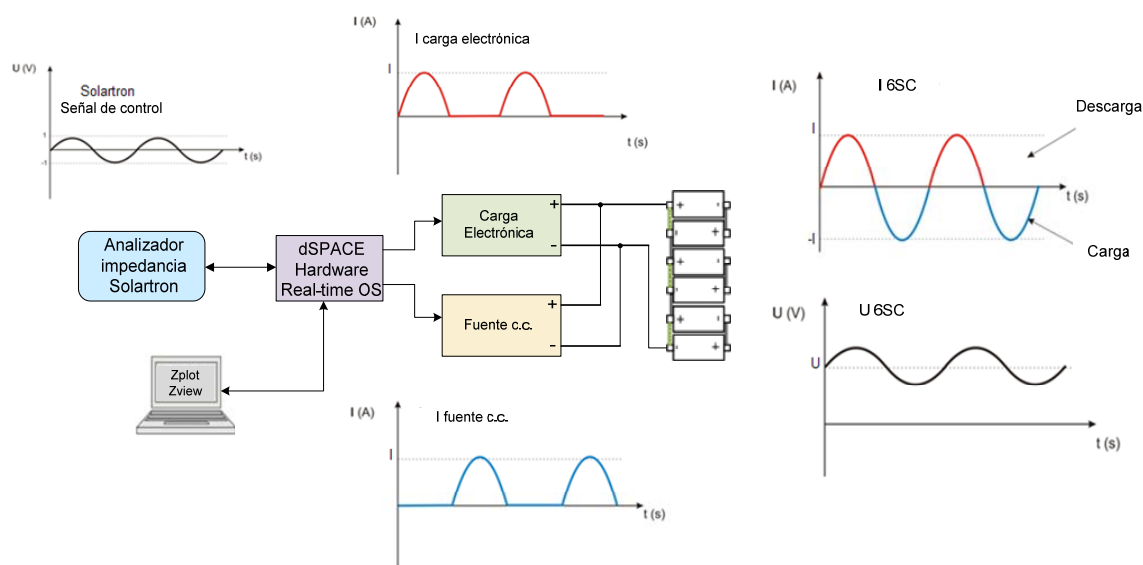


Figura 4.10. Esquema experimento EIS 6 SCs.

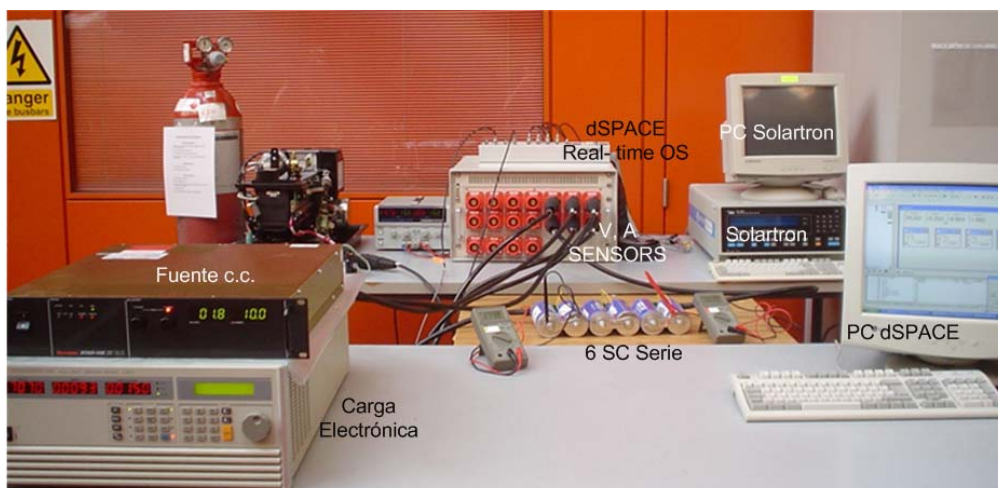


Figura 4.11. Montaje EIS 6 SCs.

4.2.1. Resultados experimento de EIS de 6 SCs serie.

Los diagramas de Nyquist correspondientes al experimento de EIS a 6 SCs se muestran en la Figura 4.12. Las diferencias de estos diagramas reflejan la influencia de la tensión de prueba en los parámetros del conjunto. Tal como se puede observar en la figura a bajas frecuencias (0,1 Hz – 0,6 Hz) la línea vertical representa un condensador en serie con la resistencia equivalente denominada ESR_{dc} , en este caso con un valor aproximado de 2.66 mohm. Desde 0,6 Hz hasta la frecuencia de resonancia f_{res} (donde la impedancia Z'' es igual a 0, aproximadamente 22 Hz) se observa que las dos impedancias (Z' real) y (Z'' imaginaria) disminuyen a medida que aumenta la frecuencia. Este fenómeno corresponde al proceso de difusión en el electrodo poroso y presenta una pendiente de 45° en el diagrama de Nyquist. La difusión puede simularse por medio de un circuito de una línea de transmisión RC tal como se sugiere en (Lajnef, 2007) y (Qu, 1998). El valor más bajo de la impedancia real Z' denominado ESR_{HF} aparece a f_{res} y es aproximadamente 2,20 mohm. A partir de 25 Hz los diagramas muestran una combinación de procesos de difusión y además un comportamiento inductivo.

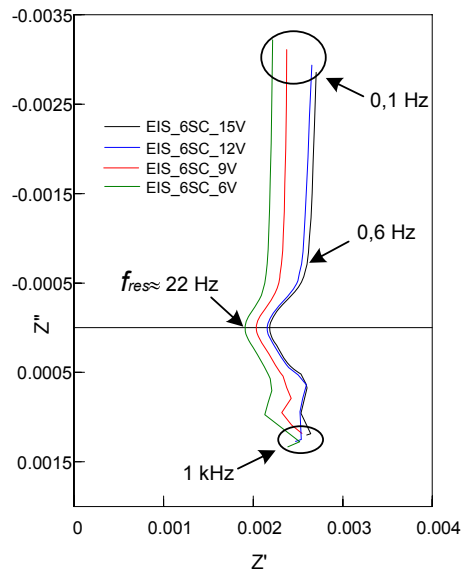


Figura 4.12. Diagramas de Nyquist EIS 6 SCs en serie

En la Figura 4.13 se comparan los diagramas de Nyquist de un SC (celda individual) (Gauchia, 2009) y la cadena de 6 SCs en serie. Los diagramas muestran un comportamiento similar desde bajas frecuencias (0,1 Hz) hasta f_{res} . Sin embargo, a partir de f_{res} el comportamiento es diferente, en el caso del conjunto serie el diagrama muestra que los procesos de difusión ocurren en el lado capacitivo y en el inductivo, mientras que en el caso de un SC a partir de f_{res} aparece una línea vertical la cual corresponde a una inductancia pura en serie con una resistencia. Al comparar los valores de ESR_{DC} y ESR_{HF} en ambos casos se encuentra que los valores en el caso del conjunto serie no se corresponden con lo esperado, debido que son más de 6 veces mayores que los valores de un SC individual, tal como se muestra en la tabla 4.2. Estas diferencias confirman la influencia de los circuitos de equalización y demás elementos pasivos de la cadena en el comportamiento del conjunto.

Elemento	$f_{res} (Z''=0)$	ESR DC	ESR HF
1 SC	≈ 32 Hz	≈ 0.28 m Ω	≈ 0.23 m Ω
6 SCs	≈ 22 Hz	≈ 2.66 m Ω	≈ 2.20 m Ω

Tabla 4.2. Comparación f_{res} , ESR_DC y ESR_HF de 1 SC y 6 SCs serie.

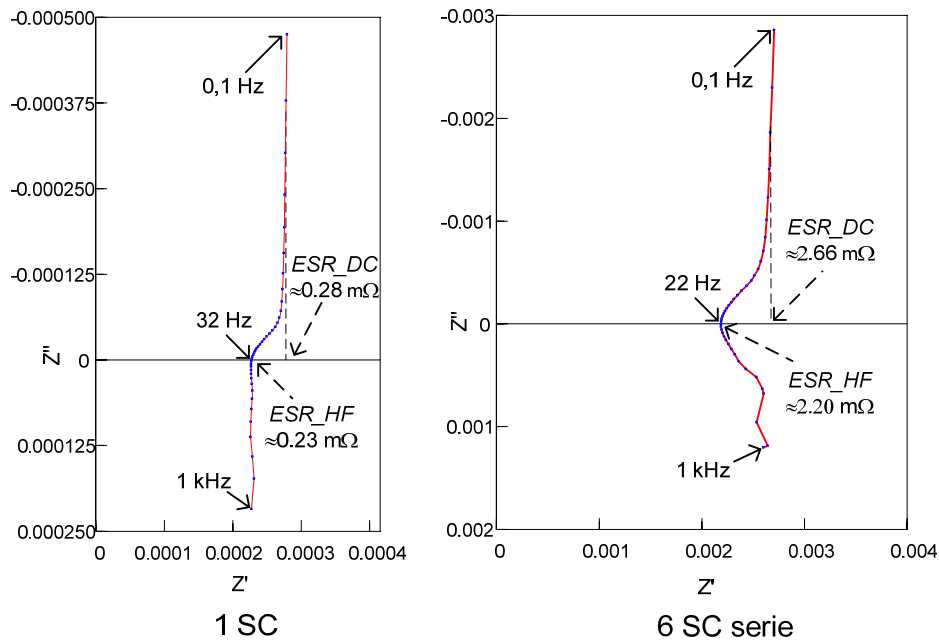


Figura 4.13. Comparación diagramas de Nyquist 1 SC y 6 SCs en serie

Para encontrar un circuito equivalente que permita modelar el comportamiento del conjunto serie de 6 SCs se utiliza el software Zview®. Esta aplicación permite comparar los diagramas de Nyquist obtenidos en el experimento de EIS y el circuito escogido. Los elementos del circuito deben simular los fenómenos representados en el diagrama de Nyquist. Por lo tanto, para reproducir la línea vertical a bajas frecuencias se utiliza una capacitancia pura (C_1) en serie con una resistencia (R_s). Los fenómenos de difusión que ocurren a partir de 1 Hz hasta 316 Hz serán representados por medio de una red RC en paralelo ($C_2//R_{C2}$) para la zona capacitiva y por medio de una red RL en paralelo ($L_2//R_{L2}$) para la zona inductiva. El comportamiento inductivo se representa por medio de una inductancia pura (L_1). En la Figura 4.14 se muestra la topología del circuito propuesto.

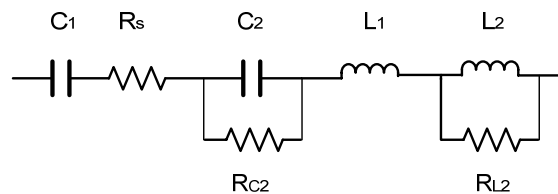


Figura 4.14. Circuito equivalente 6 SCs propuesto

La comparación de los diagramas de Nyquist del circuito propuesto y de la conexión serie de 6 SCs se presenta en las Figura 4.15. Como se puede observar, el modelo reproduce adecuadamente el comportamiento del conjunto de 6 SCs en serie. Debido a que la variación de la tensión del conjunto afecta los parámetros del circuito (ver Figura 4.12), se va a calcular la correlación de cada elemento con la variación de la tensión durante la prueba mediante un análisis estadístico. Para ello se calculan por medio del software Zview® los valores de cada elemento del circuito para cada valor de tensión de prueba, tal como se resume en la tabla 4.3. Posteriormente se determina por medio del software Statgraphics® la correlación de estos elementos con la tensión. Los resultados del análisis estadístico indican que los elementos del circuito están relacionados con la tensión de carga del conjunto (U_0) por medio de las ecuaciones 4.1 a 4.7.

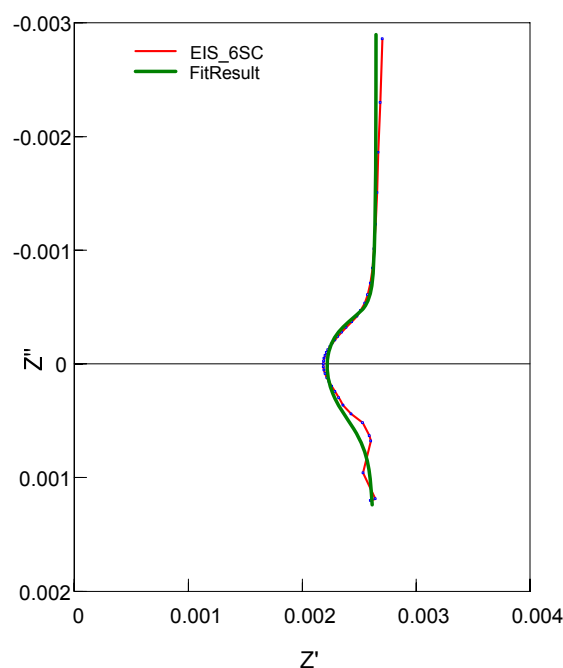


Figura 4.15. Comparación diagrama de Nyquist 6 SCs serie y circuito propuesto.

U_0 (V)	C_1 (F)	R_s (Ω)	C_2 (F)	R_{C2} (Ω)	L_1 (H)	L_2 (H)	R_{L2} (Ω)
6	493	$1.95 \cdot 10^{-3}$	402	$2.40 \cdot 10^{-4}$	$1.73 \cdot 10^{-7}$	$1.78 \cdot 10^{-7}$	$6.99 \cdot 10^{-4}$
9	509	$2.07 \cdot 10^{-3}$	344	$2.78 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-7}$	$1.89 \cdot 10^{-7}$	$6.32 \cdot 10^{-4}$
12	540	$2.19 \cdot 10^{-3}$	255	$3.96 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-7}$	$1.94 \cdot 10^{-7}$	$5.82 \cdot 10^{-4}$
15	556	$2.22 \cdot 10^{-3}$	240	$4.29 \cdot 10^{-4}$	$1.64 \cdot 10^{-7}$	$1.97 \cdot 10^{-7}$	$5.54 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.3. Valores de los elementos del circuito 6 SCs para cada tensión de prueba

$$C_1(F)=445.58+7.69 \cdot U_0(V)-0.02 \cdot U_0^2(V) \quad (4.1)$$

$$R_s(\Omega)=1.52 \cdot 10^{-3}+8.69 \cdot 10^{-5} \cdot U_0(V)-2.64 \cdot 10^{-6} \cdot U_0^2(V) \quad (4.2)$$

$$C_2(F)=628.98-44.21 \cdot U_0(V)+1.20 \cdot U_0^2(V) \quad (4.3)$$

$$R_{C2}(\Omega)=8.12 \cdot 10^{-5}+2.60 \cdot 10^{-5} U_0(V)-1.53 \cdot 10^{-7} \cdot U_0^2(V) \quad (4.4)$$

$$L_1(H)=2.09 \cdot 10^{-7}-8.08 \cdot 10^{-9} \cdot U_0(V)+3.41 \cdot 10^{-11} \cdot U_0^2(V) \quad (4.5)$$

$$L_2(H)=1.46 \cdot 10^{-7}+6.53 \cdot 10^{-9} \cdot U_0(V)-2.09 \cdot 10^{-10} \cdot U_0^2(V) \quad (4.6)$$

$$R_{L2}(\Omega)=8.95 \cdot 10^{-4}-3.93 \cdot 10^{-5} U_0(V)+1.11 \cdot 10^{-6} \cdot U_0^2(V) \quad (4.7)$$

Estas ecuaciones permiten simular el comportamiento de los elementos del conjunto serie en un intervalo de frecuencias desde 0.1 Hz hasta 1 kHz. Sin embargo, la mayoría de aplicaciones se corresponden con un intervalo de frecuencia desde 0.1 Hz a f_{res} (22 Hz), por lo que, dependiendo de la aplicación, se pueden escoger los elementos que mejor describen el comportamiento dinámico de la cadena. Por lo tanto, en el modelo a implementar en Simulink®, no se incluirá el comportamiento inductivo, dado que los perfiles de corriente de este trabajo están dentro del intervalo de 0,1 Hz a f_{res} . Sin embargo, con el objetivo de obtener los valores de los parámetros más ajustados al comportamiento real del circuito, se recomienda incluir todos los elementos en la simulación del circuito en el programa Zview®.

El modelo de la conexión serie se muestra en la Figura 4.16. Las variables de entrada del modelo son la corriente i y la tensión de carga del conjunto serie (U_0), y la variable de salida la tensión en bornes del conjunto u_{6SC} . Las ecuaciones que rigen este modelo corresponden a 4.8 - 4.11.

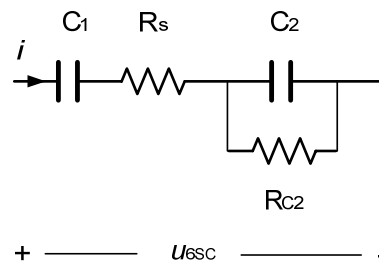


Figura 4.16. Modelo 6 SCs serie.

$$u_{6SC} = u_{Rs} + u_{C_1} + u_{C_2} \quad (4.8)$$

Donde:

$$u_{Rs} = R_s \cdot i \quad (4.9)$$

$$u_{C_1} = \int \frac{1}{C_1} \cdot i \cdot dt \quad (4.10)$$

$$u_{C_2} = \int \frac{1}{C_2} \cdot \left(i - \frac{u_{C_2}}{R_{C_2}} \right) \cdot dt \quad (4.11)$$

4.2.2. Validación experimental del modelo 6 SCs en serie.

Para validar experimentalmente el modelo obtenido por medio de la técnica de EIS del conjunto serie de 6 SCs se van a utilizar los perfiles de corriente de 150 A (Figura 4.6) y 50 A (Figura 4.8) utilizados en el apartado 4.1. Tal como se puede ver en las Figuras 4.17 y 4.18 el modelo de la cadena de 6SC es capaz de reproducir la tensión del conjunto con mayor exactitud que en el caso de modelos de la conexión serie basados en modelos individuales, debido a que se reduce la desviación máxima de la tensión del modelo con respecto a la tensión de la cadena serie de 0.7 V a 0.06 V.

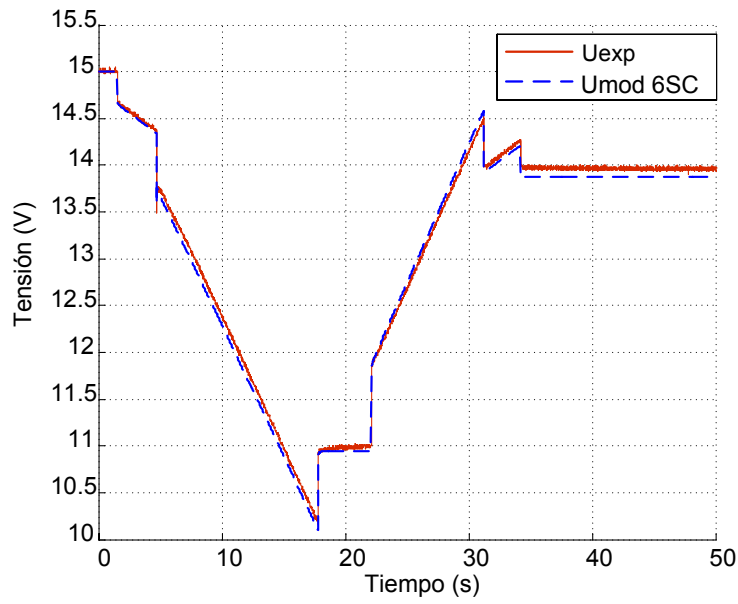


Figura 4.17. Comparación Uexp vs Umod 6SC-Perfil Caso 1.

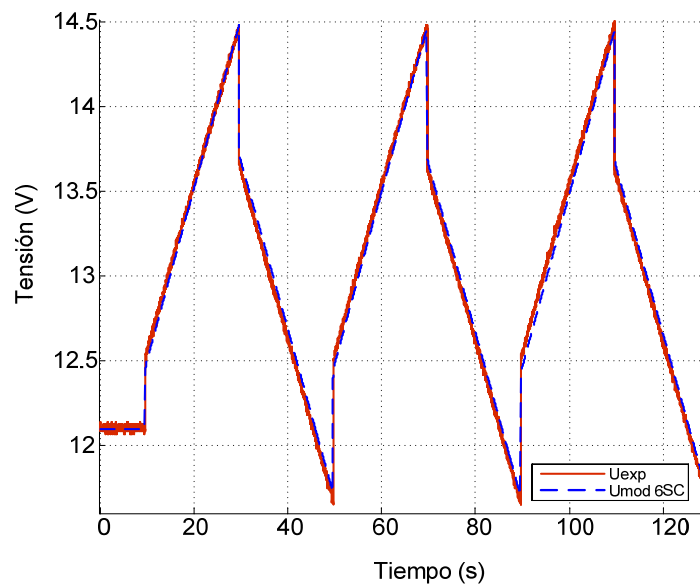


Figura 4.18. Comparación Uexp vs Umod 6SC Perfil Caso 2

4.3. PROPUESTA DE UNA UNIDAD FUNCIONAL PARA MODELAR CADENAS SERIE DE SCS.

Tal y como se ha demostrado anteriormente, para modelar el comportamiento de una cadena de SC en serie es necesario considerar la influencia de todos los elementos que forman la conexión. Sin embargo, en el caso de conexiones serie de muchos elementos el montaje experimental puede ser muy complicado y no es práctico realizar experimentos de EIS a todos los módulos de SC que se utilicen

en una aplicación. Por esta razón, en este trabajo de investigación se propone definir un modelo que permita simular con alta exactitud conexiones serie de SCs. Este modelo consiste en utilizar como unidad funcional de una cadena de SCs conectados en serie la conexión serie de dos SCs y un circuito de equilibrio de tensión en lugar del modelo de una celda individual, como se muestra en la Figura 4.19.

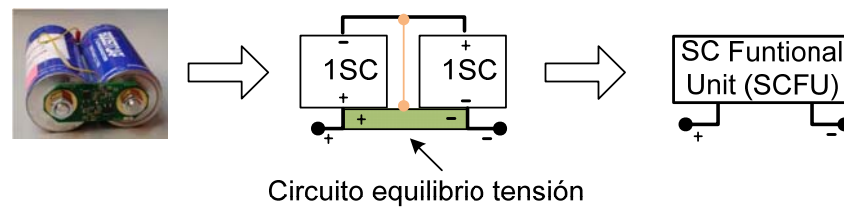


Figura 4.19. Unidad funcional propuesta para modelar cadenas de SCs

Para comprobar si esta nueva unidad funcional (SCFU) puede ser utilizada para modelar el comportamiento de una conexión serie de SCs se realiza un experimento de EIS para comprobar si la respuesta en frecuencia de la SCFU presenta un comportamiento similar a la cadena de 6 SCs probada en este estudio. Los resultados del experimento son comparados con los encontrados para un SCs individual y con la cadena serie de 6 SCs. A partir de los resultados de EIS se crea un modelo de la SCFU que posteriormente va a ser utilizado para modelar el conjunto serie de 6 SCs.

4.3.1. Comparación del comportamiento en frecuencia de un SCs individual, 6 SCs en serie y la unidad funcional SCFU.

La conexión de la unidad funcional compuesta por dos SCs en serie y un circuito de equilibrio de tensión se ha realizado de acuerdo a las recomendaciones del fabricante (Maxwell, 2009). La máxima capacidad teórica del conjunto corresponde a 1500 F y la tensión máxima se determina en 5 V. Para realizar el experimento de EIS a esta nueva unidad se utiliza el mismo procedimiento utilizado para probar la cadena de 6 SCs en serie (ver sección 4.2). Los valores de prueba corresponden a 2 V, 3 V, 4 V y 5 V. El intervalo de frecuencia se mantiene desde 0.1 Hz hasta 1 kHz. En la Figura 4.20 se muestran los resultados del experimento para los valores de cada tensión de prueba.

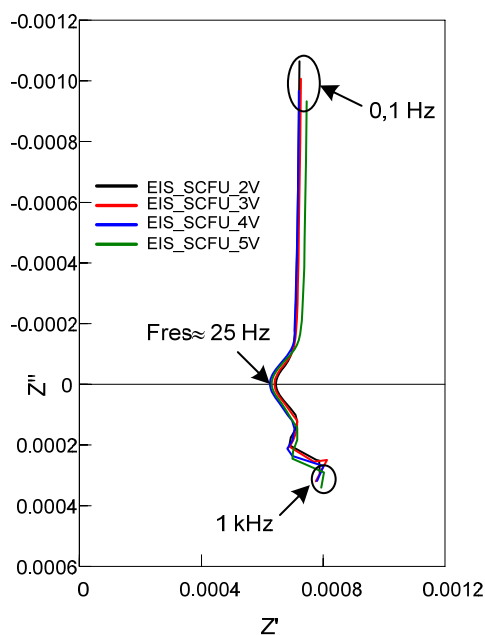


Figura 4.20. Resultados EIS SCFU

En la Figura 4.21 se muestra la comparación de la respuesta en frecuencia de una celda de SC, 6 SCs conectados en serie y la nueva unidad funcional propuesta (SCFU). Tal como puede observarse en los diagramas de Nyquist, la SCFU presenta una respuesta en frecuencia similar a la conexión serie de 6 SCs, por lo que se presentan los mismos fenómenos en la SCFU y en la conexión de 6 SCs. Además al comparar los valores de ESR_{DC} y ESR_{HF} en el caso del conjunto serie y la SCFU encontramos que hay una relación de aproximadamente tres veces entre estos valores, lo que confirma que la SCFU puede ser utilizada como unidad funcional para modelar la cadena serie de 6 SCs, a diferencia de la unidad individual de SC.

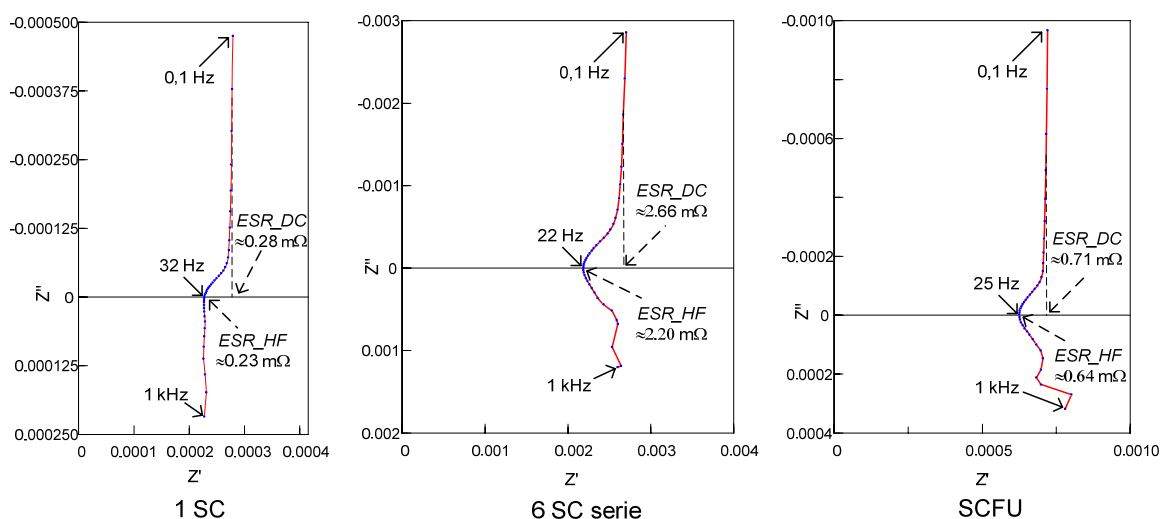


Figura 4.21. Comparación diagramas Nyquist de 1 SC, 6 SCS serie y la SCFU

4.3.2. Modelo de la unidad funcional SCFU

Tal y como se observa en la Figura 4.21 la SCFU presenta un comportamiento similar a la conexión serie de 6 SCs, por esta razón para modelar esta unidad se utiliza la misma topología de circuito utilizada para modelar la conexión serie tal como se muestra en la Figura 4.22. La Figura 4.23 muestra la comparación del diagrama de Nyquist de la SCFU para 4 V y el circuito propuesto donde se puede observar que el circuito reproduce adecuadamente el comportamiento descrito por la SCFU.

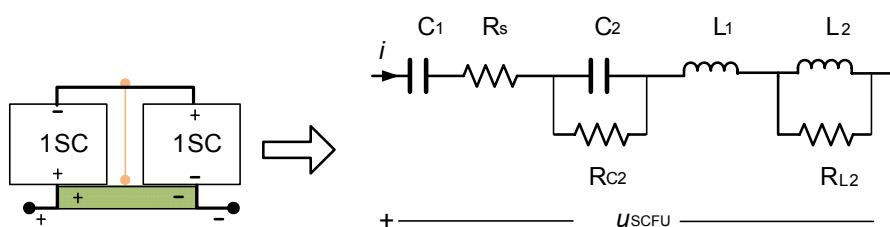


Figura 4.22. Circuito equivalente SCFU

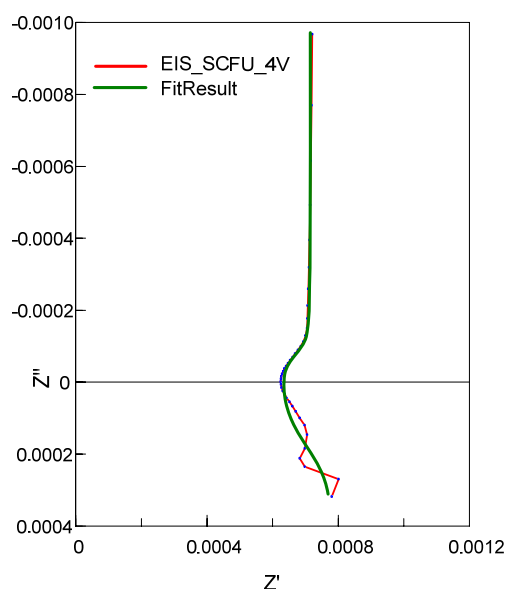


Figura 4.23. Comparación respuesta en frecuencia SCFU y el circuito propuesto

Al igual que en el caso del modelo de 6 SCs (ver sección 4.2) se realiza un análisis estadístico para determinar la relación de la tensión con los parámetros

del circuito equivalente. En la tabla 4.4 se presentan los valores de cada elemento del circuito para cada valor de tensión de prueba, determinados con el software Zview®. Las ecuaciones 4.12 a 4.18 calculadas con el software Statgraphics® muestran la correlación de estos elementos con la tensión de carga U_0 de la unidad funcional SCFU.

U_0 (V)	C_1 (F)	R_s (Ω)	C_2 (F)	R_{C2} (Ω)	L_1 (H)	L_2 (H)	R_{L2} (Ω)
2	1417	$6.05 \cdot 10^{-4}$	1795	$5.23 \cdot 10^{-5}$	$4.09 \cdot 10^{-8}$	$6.45 \cdot 10^{-8}$	$3.10 \cdot 10^{-4}$
3	1582	$6.54 \cdot 10^{-4}$	1152	$6.67 \cdot 10^{-5}$	$4.13 \cdot 10^{-8}$	$5.04 \cdot 10^{-8}$	$2.10 \cdot 10^{-4}$
4	1644	$6.38 \cdot 10^{-4}$	979	$7.76 \cdot 10^{-5}$	$4.10 \cdot 10^{-8}$	$4.85 \cdot 10^{-8}$	$2.13 \cdot 10^{-4}$
5	1707	$6.46 \cdot 10^{-4}$	898	$9.33 \cdot 10^{-5}$	$4.10 \cdot 10^{-8}$	$4.61 \cdot 10^{-8}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$

Tabla 4.4. Valores de los elementos del circuito SCFU para cada tensión de prueba

$$C_1(F) = 980.80 + 271.70 \cdot U_0(V) - 25.50 \cdot U_0^2(V) \quad (4.12)$$

$$R_s(\Omega) = 4.86 \cdot 10^{-5} - 8.23 \cdot 10^{-5} \cdot U_0(V) + 1.02 \cdot 10^{-5} \cdot U_0^2(V) \quad (4.13)$$

$$C_2(F) = 3754.19 - 1270.09 \cdot U_0(V) + 140.53 \cdot U_0^2(V) \quad (4.14)$$

$$R_{C2}(\Omega) = 2.94 \cdot 10^{-5} + 1.10 \cdot 10^{-5} U_0(V) + 3.39 \cdot 10^{-7} \cdot U_0^2(V) \quad (4.15)$$

$$L_1(H) = 4.02 \cdot 10^{-8} - 5.89 \cdot 10^{-10} \cdot U_0(V) - 8.52 \cdot 10^{-11} \cdot U_0^2(V) \quad (4.16)$$

$$L_2(H) = 1.04 \cdot 10^{-7} - 2.61 \cdot 10^{-8} \cdot U_0(V) + 2.91 \cdot 10^{-9} \cdot U_0^2(V) \quad (4.17)$$

$$R_{L2}(\Omega) = 6.32 \cdot 10^{-4} + 2.18 \cdot 10^{-4} U_0(V) + 2.75 \cdot 10^{-5} \cdot U_0^2(V) \quad (4.18)$$

El modelo de la SCFU es análogo al utilizado para simular el comportamiento de la conexión de 6 SCs en serie, tal como se muestra en la Figura 4.24: Las variables de entrada del modelo son la corriente i y la tensión de carga U_0 , y la variable de salida la tensión en bornes del conjunto u_{SCFU} . Las ecuaciones 4.19 a 4.22 determinan el modelo.

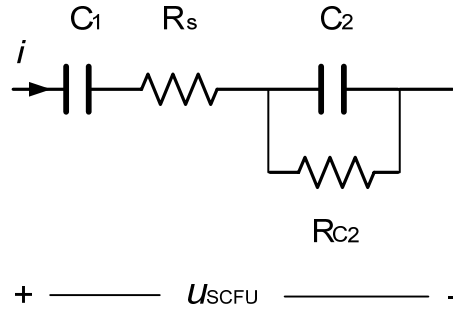


Figura 4.24. Modelo SCFU

$$u_{SCFU} = u_{Rs} + u_{C_1} + u_{C_2} \quad (4.19)$$

Donde:

$$u_{Rs} = R_s \cdot i \quad (4.20)$$

$$u_{C_1} = \int \frac{1}{C_1} \cdot i \cdot dt \quad (4.21)$$

$$u_{C_2} = \int \frac{1}{C_2} \cdot \left(i - \frac{u_{C_2}}{R_{C_2}} \right) \cdot dt \quad (4.22)$$

4.3.3. Validación experimental modelo SCFU

Para validar experimentalmente el modelo obtenido por medio de la técnica de EIS de la unidad funcional se van a utilizar los perfiles de corriente de 150 A (Figura 4.5) y 50 A (Figura 4.8) utilizados en el apartado 4.1 y 4.2. Tal como se puede ver en las Figuras 4.25 y 4.26 el modelo de la SCFU es capaz de reproducir la respuesta de la tensión con suficiente exactitud, presentando una desviación máxima de 0.04 V con respecto al valor experimental.

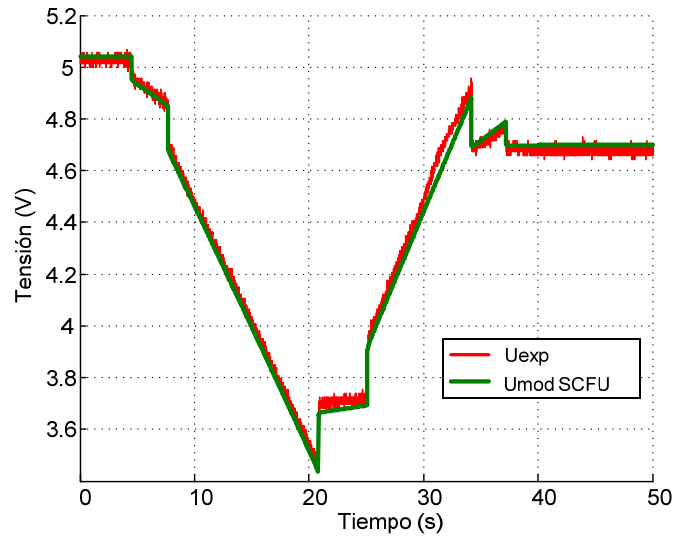


Figura 4.25. Comparación Uexp vs Umod SCFU Perfil Caso 1

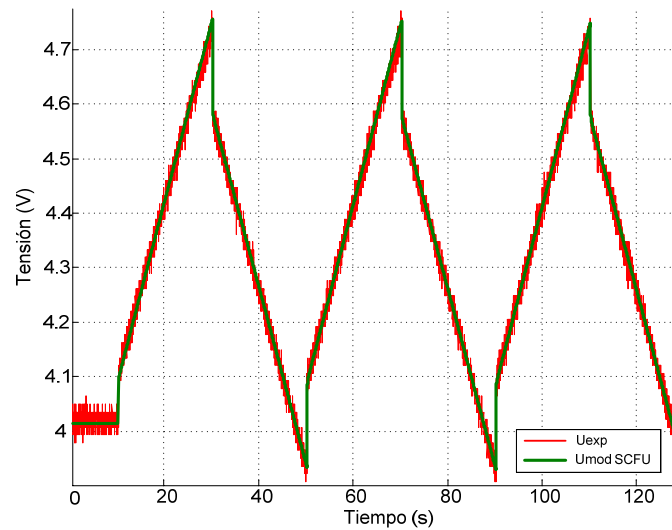


Figura 4.26. Comparación Uexp vs Umod SCFU Perfil Caso 2

4.4. MODELADO DE LA CONEXIÓN SERIE DE 6SCs A PARTIR DE LA UNIDAD FUNCIONAL SCFU.

Para comprobar que la SCFU es la unidad básica y funcional de una conexión serie de SCs se va a modelar la cadena de 6 SCs en serie a partir del modelo de la SCFU. Como se explicó anteriormente la SCFU está compuesta por la conexión serie de dos SCs y un circuito de equilibrio de tensión. Por lo tanto el modelo de la cadena de 6 SCs conectados en serie está conformado por 3 SCFU, tal y como se muestra en la Figura 4.27. Para validar el modelo propuesto se realiza la comparación de la tensión experimental de la conexión serie de 6 SCs con los

modelos realizados a partir del modelo de la SCFU (SCFUx3) y de los modelos individuales presentados en el apartado 4.1.

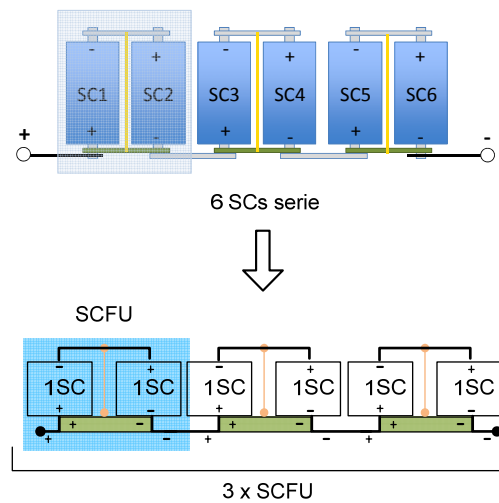


Figura 4.27. Modelo de la conexión 6 SCs serie a partir de la SCFU

4.4.1. Validación del modelo del conjunto serie de 6 SCs a partir de la unidad funcional SCFU

Para validar el modelo se utilizan los perfiles de corriente de caso 1 (150 A) y caso 2 ciclos 50 A descritos en el apartado 4.1. Las Figuras 4.28 y 4.29 muestran los resultados de las simulaciones. Tal como puede observarse, el modelo de la SCFU es capaz de reproducir la respuesta en tensión de la conexión serie de SCs de forma muy similar a como lo realiza el modelo desarrollado por medio de EIS para la conexión total (la desviación máxima de tensión en el caso del modelo EIS es 0.06 V y en el caso del modelo SCFU es 0.07 V). Por lo que se comprueba que la SCFU es la unidad estructural y funcional con la que se pueden modelar cadenas de SCs en serie consideradas en este estudio.

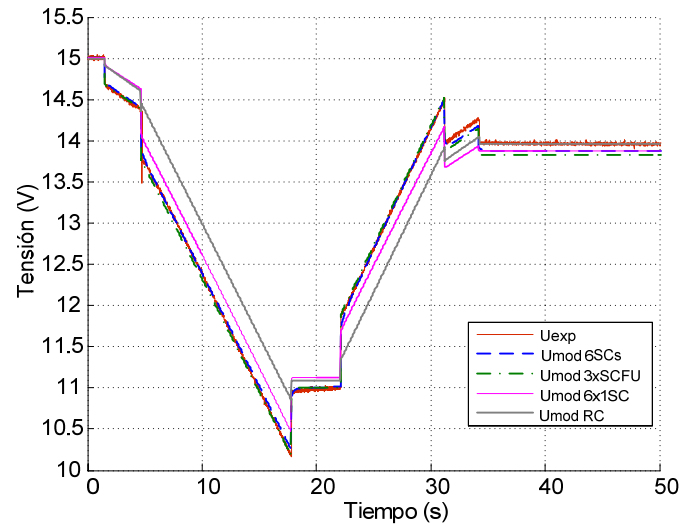


Figura 4.28. Comparación U_{exp} vs U_{mod} 6x1SC, 3xSCFU, 6SCs. Perfil Caso 1

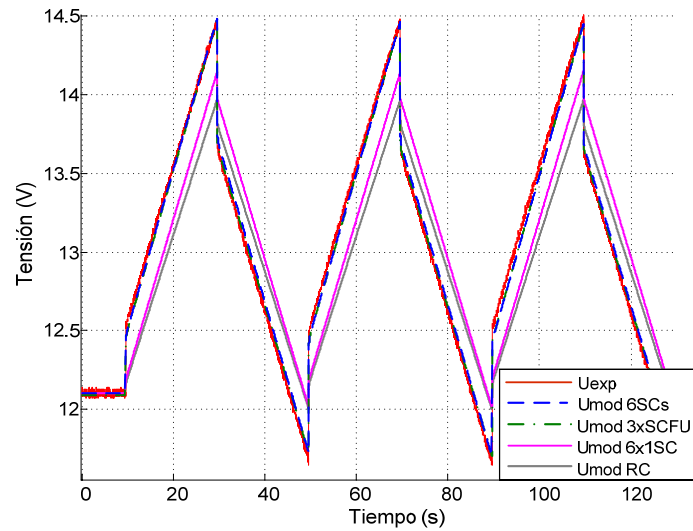


Figura 4.29. Comparación U_{exp} vs U_{mod} 6x1SC, 3xSCFU, 6SCs. Perfil Caso 2

4.5. CONCLUSIONES

Por medio del estudio realizado en esta investigación se ha determinado a través de pruebas experimentales que los enfoques utilizados para modelar conexiones serie de SCs no permiten reproducir con exactitud el comportamiento dinámico del conjunto. Esto es debido principalmente a que el comportamiento un SCs no puede ser reproducido por medio de un condensador convencional, tal como se presenta en los trabajos encontrados en la literatura científica. Además, para modelar el comportamiento del conjunto también es necesario considerar los

efectos de los circuitos de equilibrio de tensión y demás elementos pasivos que forman la conexión serie.

La comprobación experimental de la validez de los modelos se realizó aplicando perfiles de corriente que simulan aplicaciones dinámicas asociadas al uso de SCs. Como resultado de esta comprobación se encontraron diferencias entre los modelos propuestos por otros autores y el comportamiento real del conjunto probado. Para determinar un modelo que permitiera reproducir el comportamiento del conjunto serie se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia (EIS) en el banco de pruebas del LEES. A partir de los resultados de estas pruebas se definió un circuito equivalente que reproduce con mayor exactitud que los modelos iniciales el comportamiento del conjunto probado.

Debido a que un condensador no corresponde a la unidad que permite modelar una conexión serie de SCs, se propone como unidad funcional del conjunto probado la conexión de dos SCs y un circuito de ecualización, definida como SCFU (Supercapacitor Functional Unit). Para comprobar si esta nueva unidad puede modelar el comportamiento del conjunto se realizan pruebas de EIS que muestran que la SCFU reproduce el comportamiento de la conexión serie en el rango de frecuencias probado.

A partir de la SCFU se realiza un modelo de la conexión serie de 6 SCs. Para comprobar la validez de este modelo se realiza la comparación de la respuesta de este modelo y los demás modelos probados durante el estudio. Esta comprobación muestra que el modelo de la conexión serie basado en la SCFU reproduce con mayor exactitud que los modelos propuestos por otros autores el comportamiento del modulo serie. Por lo que se demuestra que la SCFU es la unidad funcional del modulo utilizado en el estudio.

El modelo de conexiones serie basado en la SCFU puede ser utilizado para reproducir el comportamiento de conjuntos serie que incluyan mas unidades y circuitos de equilibrio de tensión que los probados en esta investigación. En el caso de conexiones serie que no se correspondan con la unidad funcional propuesta (2 SCs y un circuito de equilibrio de tensión), es decir, más de dos celdas conectadas al mismo circuito de equilibrio de tensión, sería necesario redefinir la unidad funcional. Sin embargo, esta configuración para realizar el equilibrio de tensiones en conexiones serie de SCs es ampliamente utilizada incluyendo módulos comerciales (Sharma, 2010).

5. MODELADO DE MODULOS DE CELDAS DE IONES DE LITIO

Gracias a los últimos desarrollos de las baterías de iones de litio su uso se ha extendido como fuente de energía de vehículos híbridos y eléctricos, y como sistemas de respaldo de instalaciones de generación de energía renovable, entre otros. Debido a los requerimientos de estas aplicaciones es necesario conectar celdas en serie o en paralelo que puedan satisfacer la demanda de potencia y energía de este tipo de aplicaciones. Tal como se explicó en el apartado del estado del arte, no hay un modelo ampliamente aceptado que permita reproducir el comportamiento de un módulo de baterías de iones de litio.

Para determinar un modelo que permita simular el comportamiento de un módulo de baterías de iones de litio en esta investigación se estudiará un módulo de la marca SAFT que responde a la denominación comercial 7s8pMP176065. Este módulo está compuesto por cuatro conexiones serie conectadas en paralelo (56 celdas), tal como se muestra en la Figura 5.1. Este módulo reproduce la complejidad de uno utilizado en una aplicación real, debido a que cuenta tanto con conexiones en serie y en paralelo de celdas de iones de litio. Las características eléctricas y las condiciones de funcionamiento de este módulo se presentan en la tabla 5.1

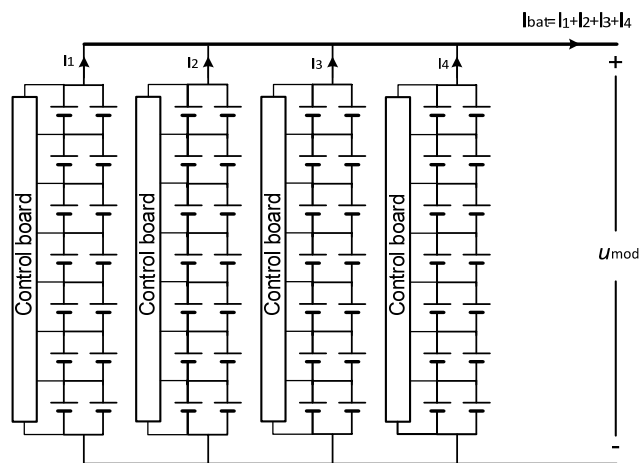


Figura 5.1. Configuración módulo Li 7s8p MP176065

Tensión nominal	25,9 V
Tensión máxima en carga	29,4 V
Tensión de corte en descarga	20,3 V (aprox. 2,9 V por celda)
Capacidad nominal (Fabricante)	54 Ah
Capacidad asignada	50 Ah
I máxima	50 A continuos. 60 A pulsos < 1s
Intervalo de temperatura en carga	-20°C – 60°C
Intervalo de temperatura en descarga	-30°C – 55°C

Tabla 5.1. Características del módulo probado

Tal como se explicó en el estado del arte, para reproducir el funcionamiento de una batería es necesario que el modelo este compuesto por un circuito eléctrico que simule la respuesta de la tensión en bornes del elemento y un algoritmo que permita calcular o estimar el estado de carga (SOC). En la Figura 5.2 se muestra un esquema del modelo de una batería.

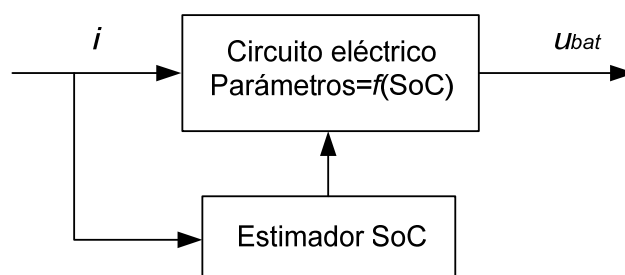


Figura 5.2. Esquema del modelo de una batería

Para realizar este modelo del módulo bajo prueba, inicialmente se calculan los parámetros del circuito equivalente del módulo utilizando el procedimiento de interrupción de corriente, incluyendo la dependencia de la capacidad con respecto de la corriente y del tiempo. El estado de carga (SOC) se va a calcular por medio de un algoritmo basado en la integración de amperios·hora. El modelo resultante será implementado en Matlab/Simulink® y su validez se comprobará de forma experimental en el laboratorio LEES.

Posteriormente, se va a comprobar si es posible mejorar la exactitud del modelo si se determina la impedancia del circuito por medio de la técnica experimental de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Esta impedancia se incluye en el modelo realizado en Matlab/simulink® y se compara con los resultados de simulación obtenidos con el modelo del módulo realizado a partir de las pruebas de interrupción de corriente. Finalmente, se propone una unidad funcional que considera el efecto de la integración de las celdas y los

circuitos de protección y control y que permite reproducir el comportamiento dinámico del modulo probado.

5.1. DETERMINACION DEL CIRCUITO EQUIVALENTE DEL MODULO POR MEDIO DE INTERRUPCION DE CORRIENTE

De acuerdo a lo expresado en el estado del arte, la técnica comúnmente utilizada para determinar un circuito equivalente de un módulo de celdas de iones de litio es la de interrupción de corriente. A diferencia de los trabajos presentados por (Abu-sharkh, 2004) en los que solo se considera un intervalo de variación de SOC o en los que solo se realizan ensayos en carga o descarga (Gao, 2002), en este estudio se realizan ensayos de interrupción de corriente en descarga y en carga en todo el intervalo de funcionamiento del módulo, con el objetivo de determinar la influencia de la variación del estado de carga en los parámetros del circuito. La descripción del procedimiento utilizado se realiza a continuación.

5.1.1. Descripción del procedimiento experimental

Prueba en descarga: La batería se carga completamente siguiendo el método de corriente constante-tensión constante (CC/CV). La corriente de carga inicial es 25 A y se considera que la batería ha llegado al 100% de la carga cuando la tensión en bornes del módulo alcanza 29.4 V y la corriente de carga disminuye hasta 50 mA. Después de un tiempo de relajación de 90 minutos, la batería se descarga con escalones constantes de 10 A durante 30 min, seguidos de un tiempo de relajación de 90 min, tal y como se muestra en la Figura 5.3.

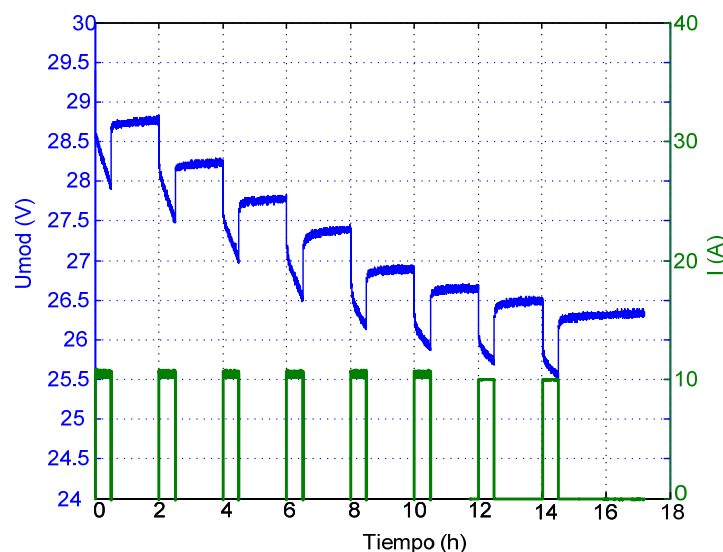


Figura 5.3. Resultado prueba descarga

Prueba en carga: Al terminar la prueba en descarga, la batería se carga con escalones constantes de 10 A durante 30 min, seguidos de un tiempo de relajación de 90 min, tal y como se muestra en la Figura 5.4.

La Figura 5.5 muestra la evolución de la tensión de circuito abierto de la batería durante el experimento de interrupción de corriente. Cabe resaltar que en el caso de la prueba en carga a partir del 80% del SOC, el sistema de control de la batería (BMS) actúa sobre la corriente de carga aceptada por el módulo debido a que se alcanza la tensión máxima de 29.4 V.

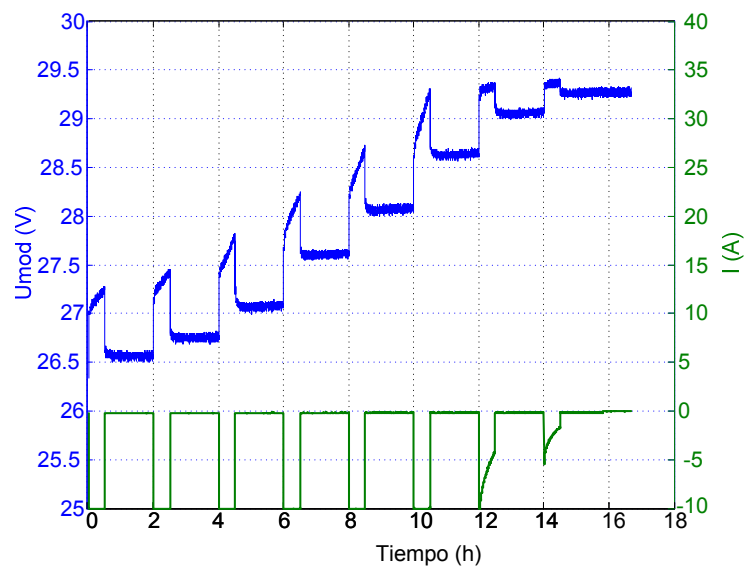


Figura 5.4. Resultado prueba carga

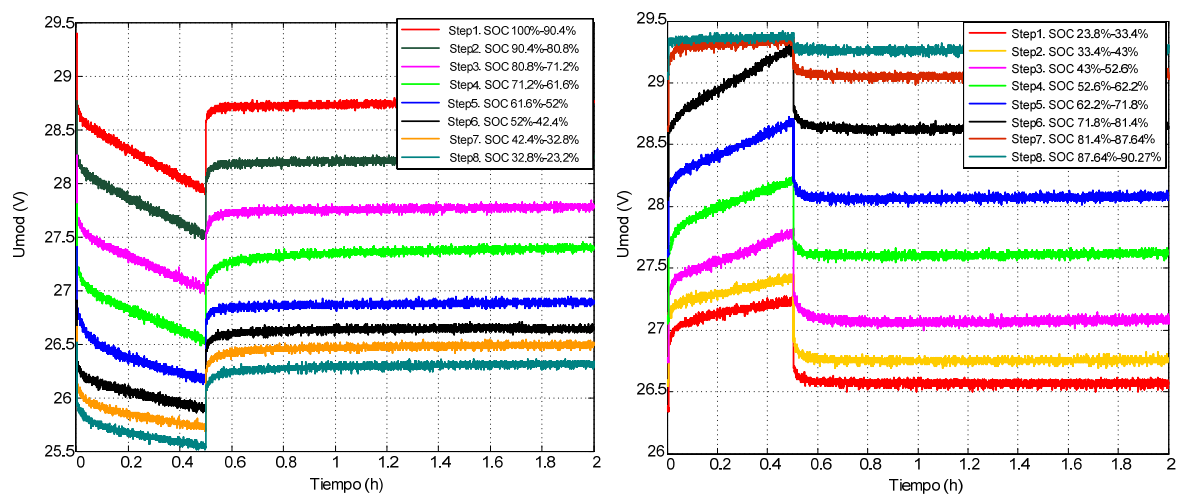


Figura 5.5. Evolución de la tensión durante el experimento

El montaje utilizado durante el experimento se muestra en la Figura 5.6. El control de los equipos y la adquisición de datos en tiempo real se realizan utilizando el sistema dSPACE Real-time OS. Los pulsos de descarga se generan con la carga electrónica CHROMA (80 V/300 A) y los pulsos de carga se producen con la fuente de corriente continua SORENSEN SGI (60 V/167 A).



Figura 5.6. Montaje experimento de interrupción de corriente.

5.1.2. Análisis de resultados

Para determinar un circuito equivalente que permita simular la respuesta de la tensión del módulo probado, inicialmente se van a identificar los fenómenos que afectan la respuesta del conjunto. En la Figura 5.7 se puede observar como la tensión en bornes del conjunto durante los procesos de descarga y de carga tienen un comportamiento similar, donde se pueden identificar cuatro zonas diferentes, tal y como se explica a continuación.

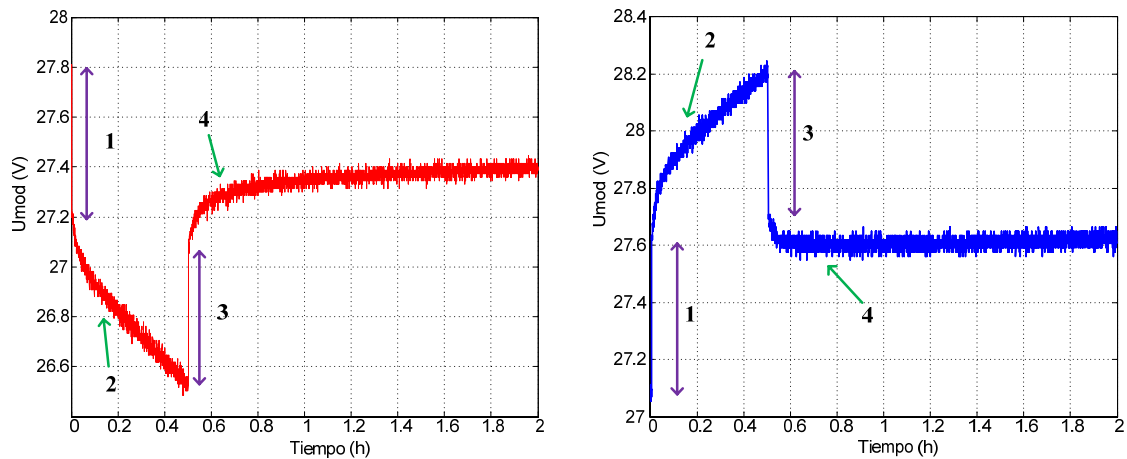


Figura 5.7. Proceso de descarga (izquierda) y proceso de carga (derecha)

1. Al iniciar el escalón de corriente se produce una variación abrupta de la tensión debida a la resistencia serie del módulo. Durante la carga aparece una disminución instantánea de la tensión y durante la carga un aumento instantáneo de la tensión.
2. Cuando se aplica la corriente de prueba, la tensión decae (durante la descarga) o se incrementa (durante la carga) gracias a la influencia de la variación del estado de carga (SOC) y a los procesos de transferencia de carga y de difusión que se producen en presencia de corriente. Para determinar cada una de las componentes que intervienen en presencia de la corriente, se descompone la forma de onda resultante de la zona 2 como la suma de una componente lineal (debida a la variación del SOC) y a una componente exponencial (debida a los procesos de difusión y transferencia de carga), tal como se muestra en la Figura 5.8. para el caso de la descarga y en la Figura 5.9 para la carga.

Al revisar la evolución de la tensión durante el experimento (Fig. 5.5) se puede observar como a medida que varía el SOC del módulo durante las pruebas la pendiente de las líneas de la zona 2 es diferente, lo que indica que la variación de la tensión de circuito abierto del módulo (OCV) con respecto al estado de carga (SOC) no es constante.

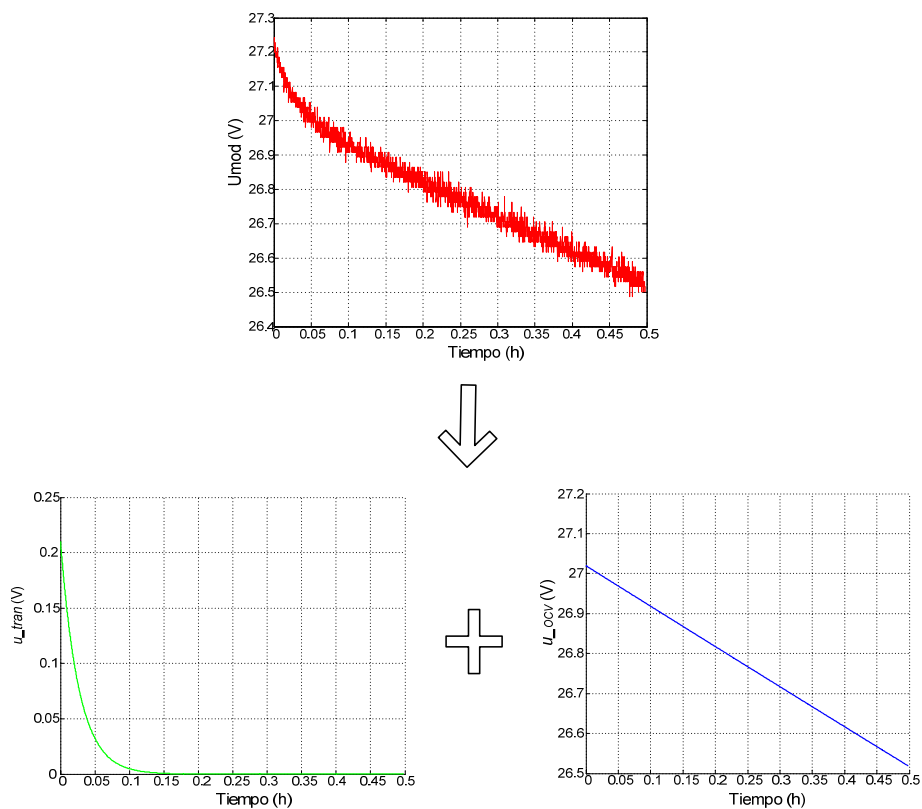


Figura 5.8. Descomposición area 2 proceso de descarga

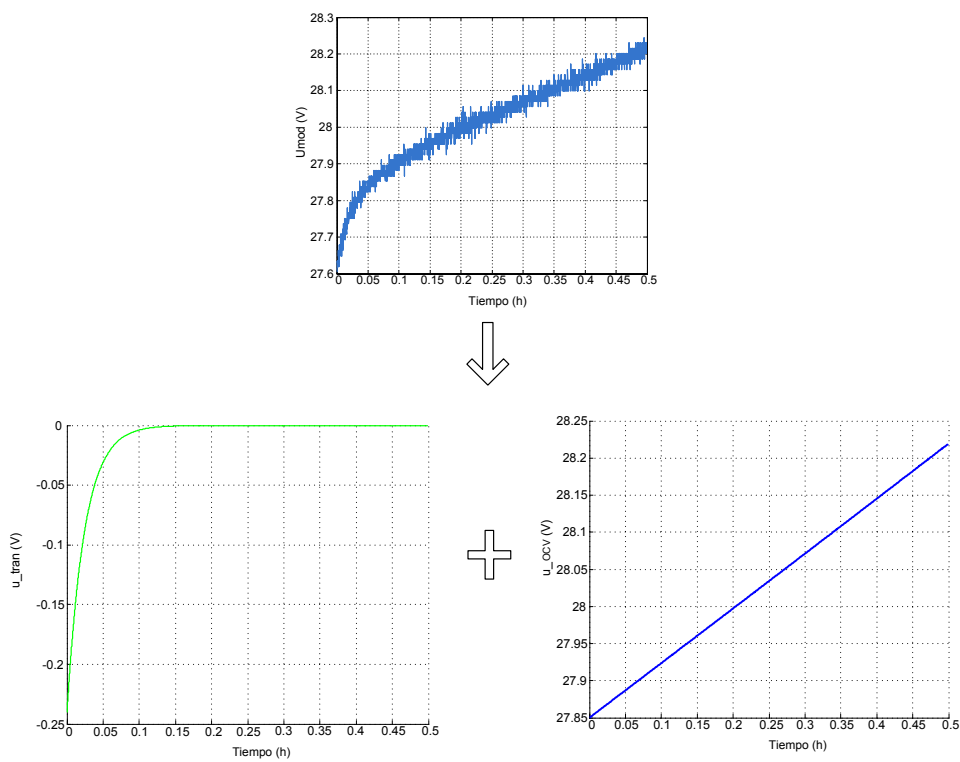


Figura 5.9. Descomposición area 2 proceso de carga

3. Cuando se interrumpe la corriente se produce nuevamente una variación abrupta de la tensión debida a la resistencia serie del conjunto. En el caso del proceso de descarga aparece un incremento instantáneo y en el caso de la carga un descenso instantáneo.
4. Transitorio debido a la interrupción de la corriente, fenómeno que se asocia a los procesos de difusión.

Los fenómenos explicados anteriormente pueden simularse por medio de un circuito eléctrico que tenga los siguientes componentes:

- Una resistencia denominada R_o que corresponde a la resistencia de los electrodos, separador, electrolito y elementos de contacto.
- Una red RC en paralelo que permite simular los transitorios asociados a los procesos de difusión y transferencia de carga.
- Una fuente de tensión constante denominada E_o que corresponde al valor inicial de la tensión del módulo.
- Un condensador ideal (C) que representa las variaciones de tensión con respecto a las variaciones del estado de carga (SOC).

En la Figura 5.10 se presenta el circuito propuesto para modelar el comportamiento del módulo probado. A diferencia de otros circuitos propuestos por autores como (Chen, 2006), (Zhang, 2010) en lugar de utilizar fuentes de corriente o de tensión controladas, en esta investigación se divide en dos componentes (E_o y C) el efecto de la variación de la carga almacenada en la tensión de circuito abierto (OCV) del conjunto. Esto es debido a que se considera que un condensador ideal puede representar mejor el hecho de que la capacidad del módulo depende del régimen de corriente y del tiempo (ver componente lineal zona 2 de las Figuras 5.8 y 5.9).

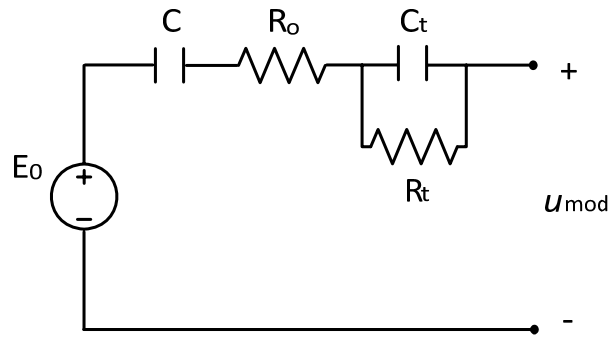


Figura 5.10. Circuito del módulo interrupción de corriente

5.1.3. Cálculo de los parámetros del circuito.

Tal como lo expresan autores como (Nelson, 2000), (Nair, 2010) los módulos de baterías son utilizados entre el 20 % y 80 % del SOC para garantizar un funcionamiento óptimo de los elementos. Además, considerando que el sistema de control y protección del módulo (BMS) reduce la corriente de carga aceptada por el conjunto por encima del 80% (ver Figura 5.5) se determina que el intervalo de funcionamiento del conjunto corresponde desde 20% hasta el 80% del SOC. Por esta razón, los parámetros del circuito propuesto se calculan dentro de este intervalo. Con el objetivo de determinar la influencia del estado de carga (SOC) en estos parámetros sus valores se calculan para cada valor de la prueba de descarga y de carga. En la Figura 5.11 se muestran los valores asociados a los cálculos siguientes.

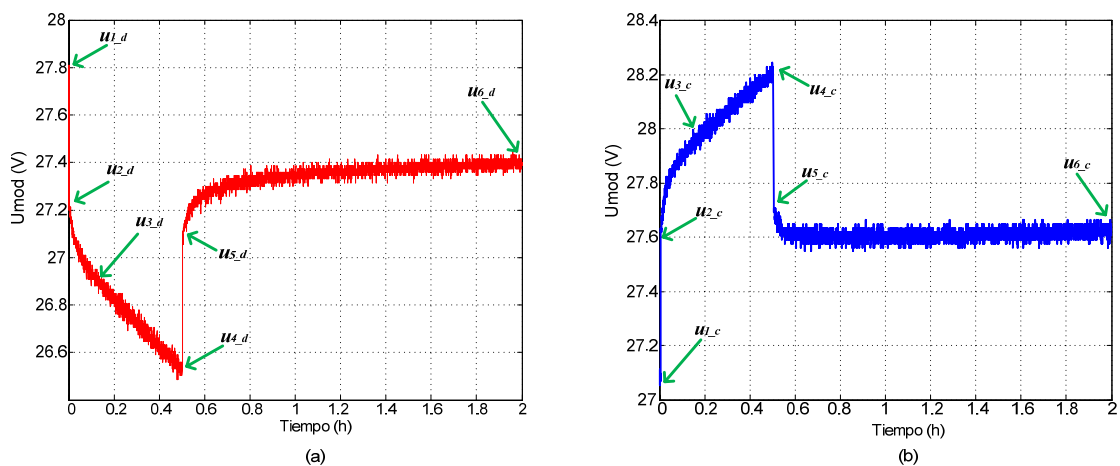


Figura 5.11. Valores asociados a los cálculos de los parámetros del circuito (a) descarga (b) carga

- R_o : La resistencia serie se calcula a partir de los cambios instantáneos de tensión que se producen al inicio y al final de cada escalón de corriente. Se denomina R_{o_d} a la resistencia calculada a partir de los datos de la descarga y R_{o_c} a la resistencia calculada a partir de los resultados de la carga. Los subíndices 1 y 2 hacen referencia a la variación inicial y final de la tensión en cada caso. Los valores de R_o para cada valor de prueba se calculan utilizando las ecuaciones (5.1) a (5.4).

$$R_{o_d1} = \frac{\Delta u_{Ro_d1}}{i} = \frac{u_{1_d} - u_{2_d}}{i} \quad (5.1)$$

$$R_{o_d2} = \frac{\Delta u_{Ro_d2}}{i} = \frac{u_{5_d} - u_{4_d}}{i} \quad (5.2)$$

$$R_{o_c1} = \frac{\Delta u_{Ro_c1}}{i} = \frac{u_{2_c} - u_{1_c}}{i} \quad (5.3)$$

$$R_{o_c2} = \frac{\Delta u_{Ro_c2}}{i} = \frac{u_{4_c} - u_{5_c}}{i} \quad (5.4)$$

Las tablas 5.2 y 5.3 muestran los resultados del cálculo de R_o en el caso de la descarga y la carga respectivamente. Además de los resultados de las ecuaciones anteriores se incluye el cálculo del valor promedio para cada valor de prueba.

SOC (%)	u_{1_d} (V)	u_{2_d} (V)	i (A)	R_{o_d1} (ohm)	u_{4_d} (V)	u_{5_d} (V)	R_{o_d2} (ohm)	R_{o_d} Promedio
74.8	28.08	27.62	10	0.046	26.68	27.15	0.047	0.047
64.7	27.63	27.18	10	0.045	26.19	26.65	0.046	0.046
54.6	27.15	26.71	10	0.044	25.86	26.32	0.046	0.045
44.6	26.75	26.29	10	0.046	25.58	26.05	0.047	0.047
34.5	26.54	26.10	10	0.044	25.32	25.78	0.046	0.045
24.4	26.39	25.90	10	0.049	25.05	25.51	0.046	0.048

Tabla 5.2. Cálculo R_o durante la descarga

SOC (%)	u_{1_c} (V)	u_{2_c} (V)	i (A)	R_{o_c1} (ohm)	u_{4_c} (V)	u_{5_c} (V)	R_{o_c2} (ohm)	R_{o_c} Promedio
24.4	26.11	26.61	10	0.050	27.30	26.81	0.048	0.049
34.5	26.40	26.87	10	0.047	27.40	26.92	0.049	0.048
44.6	26.55	27.01	10	0.046	27.74	27.28	0.048	0.047
54.6	26.80	27.25	10	0.045	28.16	27.69	0.048	0.046
64.7	27.29	27.75	10	0.047	28.54	28.06	0.046	0.047
74.8	27.74	28.21	10	0.047	29.39	28.91	0.048	0.048

Tabla 5.3. Cálculo R_o durante la carga

La evolución de los valores de R_o durante las pruebas se muestra en la Figura 5.12. Tal como puede observarse en la figura los valores calculados presentan poca variación con respecto a la variación del SOC, encontrándose los valores de R_o dentro del intervalo entre 0.044Ω y 0.050Ω . Por lo que este componente del circuito puede representarse mediante su valor promedio de 0.046Ω .

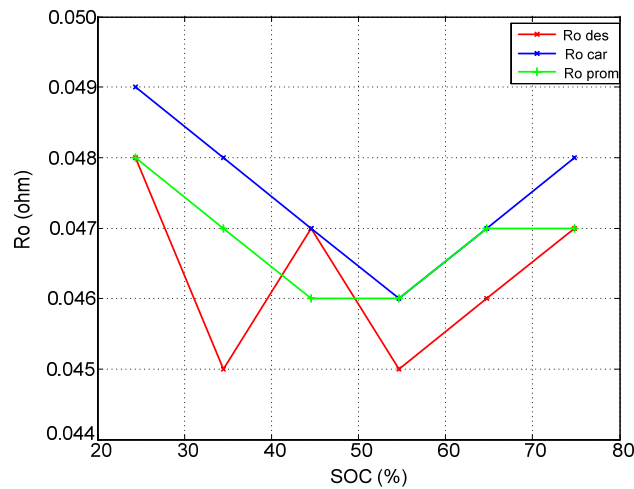


Figura 5.12. Evolución R_o durante el experimento

- Red RC: Esta red está compuesta por un condensador (C_t) en paralelo con una resistencia denominada R_t . La tensión u_{RC} corresponde a la tensión producida por esta red y está definida por la ecuación 5.5. Los valores de C_t y R_t se calculan a partir de los resultados de las pruebas por medio de las ecuaciones 5.6 y 5.7 para el caso de la descarga y las ecuaciones 5.8 y 5.9 para el caso de la carga.

$$u_{RC} = \int \frac{1}{C_t} \cdot \left(i - \frac{u_{Ct}}{R_t} \right) \cdot dt \quad (5.5)$$

$$R_{t_d} = \frac{u_{2_d} - u_{3_d}}{i} \quad (5.6)$$

$$C_{t_d} = \frac{\tau_d}{R_{t_d}} \quad (5.7)$$

$$R_{t_c} = \frac{u_{2_c} - u_{3_c}}{i} \quad (5.8)$$

$$C_{t_c} = \frac{\tau_c}{R_{t_c}} \quad (5.9)$$

Las tablas 5.4 y 5.5 muestran los resultados de Rt y Ct para las pruebas de descarga y carga respectivamente. La Figura 5.13 muestra la evolución de Rt y Ct durante el experimento. De acuerdo a la Figura 5.13 el comportamiento de Rt y Ct es similar durante los procesos de descarga y de carga. Por esta razón, para simplificar el modelo la dependencia de Rt y Ct con respecto al SOC se calcula por medio del software Statgraphics® utilizando los valores promedio. Esta relación corresponde a la ecuación 5.10 para el caso de Rt y a la 5.11 para Ct .

SOC (%)	u_{2_d} (V)	u_{3_d} (V)	i (A)	R_{t_d} (ohm)	τ_d (s)	C_{t_d} (F)
74.8	27.62	27.01	10	0.061	78	1279
64.7	27.18	26.60	10	0.058	95	1638
54.6	26.71	26.08	10	0.063	130	2663
44.6	26.29	25.72	10	0.057	91	1596
34.5	26.10	25.55	10	0.055	116	2109
24.4	25.90	25.32	10	0.058	138	2379

Tabla 5.4. Cálculo Ct y Rt durante la descarga.

SOC (%)	u_{2_c} (V)	u_{3_c} (V)	i (A)	R_{t_c} (ohm)	τ_c (s)	C_{t_c} (F)
24.4	26.61	27.17	10	0.056	122	2179
34.5	26.87	27.37	10	0.050	96	1920
44.6	27.01	27.56	10	0.055	113	2055
54.6	27.25	27.86	10	0.061	92	1508
64.7	27.75	28.32	10	0.057	98	1719
74.8	28.21	28.80	10	0.059	86	1458

Tabla 5.5. Cálculo C_t y R_t durante la carga

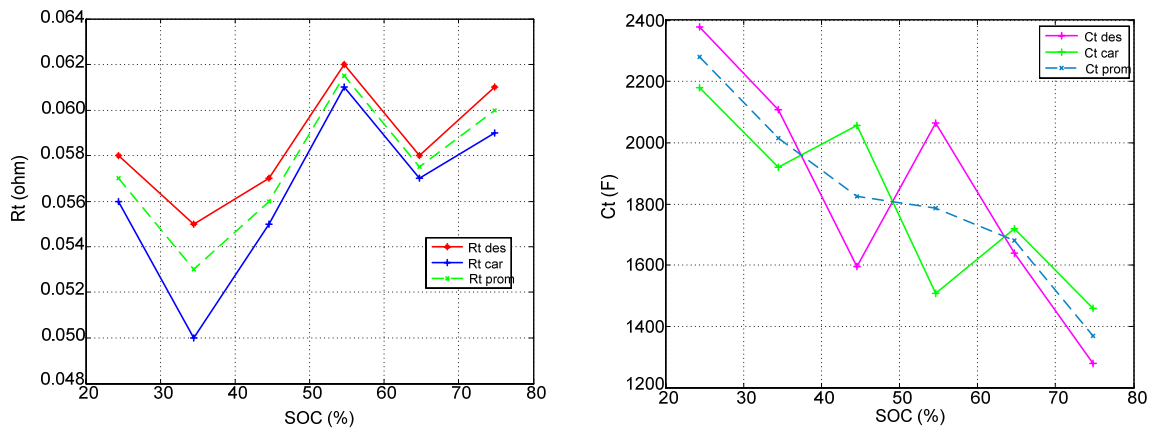


Figura 5.13. Evolución R_t y C_t durante el experimento

$$R_t = 0.0880 - 0.2372 \cdot SOC + 0.5258 \cdot SOC^2 - 0.3481 \cdot SOC^3 \quad (5.10)$$

$$C_t = 4434 - 14442 \cdot SOC + 27649 \cdot SOC^2 - 18461 \cdot SOC^3 \quad (5.11)$$

- E_o : Esta fuente de corriente representa el valor inicial de la tensión del módulo y corresponde a una fuente ideal de tensión cuyo valor se mide al inicio del ciclo y se mantiene constante durante todo el tiempo de la simulación.
- C : Por medio de este elemento se representa la dependencia de la capacidad del módulo con respecto a la corriente y el tiempo. Por lo tanto, para calcular este condensador se va a hacer uso del parámetro denominado α que corresponde a la variación de la tensión con respecto al tiempo y a la corriente de prueba, es decir, la pendiente de la línea de la zona 2 (ver

Figura 5.7). El condensador C será pues igual al inverso de α . Por medio de las ecuaciones 5.12 y 5.13 se calcula α en el caso de la descarga y la carga respectivamente.

$$\alpha_d = \frac{u_{1_d} - u_{6_d}}{\Delta t_d \cdot i_d} \quad (5.12)$$

$$\alpha_c = \frac{u_{6_c} - u_{1_c}}{\Delta t_c \cdot i_c} \quad (5.13)$$

En las tablas 5.6 y 5.7 se presentan los resultados de α para el caso de la descarga y la carga respectivamente. El comportamiento de α durante el experimento se muestra en la Figura 5.14, tal como se puede ver en esta figura la evolución de α es similar durante el proceso de descarga y de carga. Por lo tanto, con el objetivo de simplificar el modelo, la relación entre α y el SOC se calcula por medio del software Statgraphics® utilizando los valores promedio. La ecuación 5.14 presenta los resultados obtenidos en Statgraphics®. Cabe destacar que el valor de C es muy grande (varios miles de Faradios) porque está asociado a la capacidad del módulo y no corresponde a un elemento físico del modelo.

SOC (%)	u_{1_d} (V)	u_{6_d} (V)	Q (A.s)	α_d (V/c)
74.8	28.08	27.63	18000	0.000025
64.7	27.63	27.15	18000	0.000027
54.6	27.15	26.75	18000	0.000022
44.6	26.75	26.54	18000	0.000012
34.5	26.54	26.39	18000	0.000008
24.4	26.39	26.11	18000	0.000016

Tabla 5.6. Cálculo α durante la descarga

SOC (%)	U_{6_c} (V)	u_{1_c} (V)	Q (A.s)	α_c (V/c)
24.4	26.11	26.40	18000	0.000016
34.5	26.40	26.55	18000	0.000008
44.6	26.55	26.80	18000	0.000014
54.6	26.80	27.29	18000	0.000027
64.7	27.29	27.74	18000	0.000025
74.8	27.74	28.25	18000	0.000029

Tabla 5.7. Cálculo α durante la carga

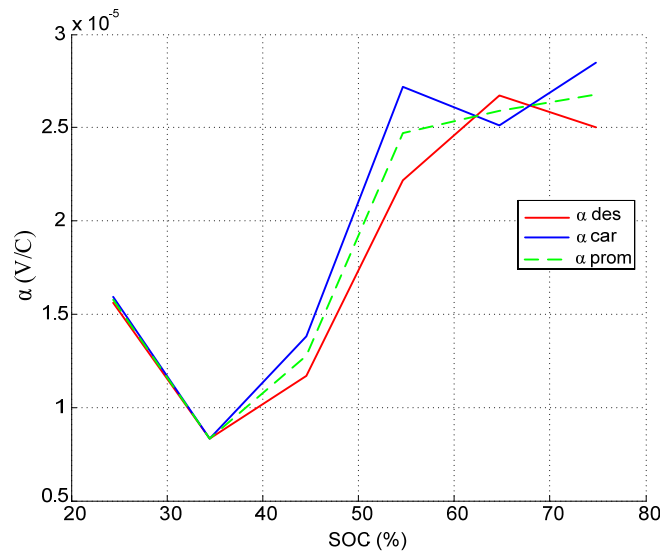


Figura 5.14. Evolución de α durante el experimento

$$\alpha = 2.214 \cdot 10^{-6} + 3.389 \cdot 10^{-5} \cdot SOC \quad (5.14)$$

Los parámetros calculados anteriormente (ecuaciones 5.5 a 5.14) definen el modelo matemático propuesto que se muestra en forma de circuito equivalente en la Figura 5.10. La tensión en bornes del módulo de acuerdo a este circuito corresponde a la ecuación 5.15, donde $C=1/\alpha$.

$$u_{\text{mod}} = E_o - u_C - u_{R_o} - u_{R_C} = E_o - \frac{1}{C} \int i \cdot dt - i \cdot R_o - \int \frac{1}{C_t} \cdot \left(i - \frac{u_{C_t}}{R_t} \right) \cdot dt \quad (5.15)$$

A partir de estas ecuaciones el circuito es implementado en Matlab®/Simulink®. Este modelo tiene como entradas la corriente i , el estado de carga (SOC) y el valor de E_o . La tensión u_{mod} representa la salida.

5.2. CALCULO DEL ESTADO DE CARGA

Tal y como se explicó anteriormente además de un circuito equivalente es necesario determinar el estado de carga (SOC) del módulo. El método escogido en este trabajo para estimar el estado de carga es la integración de amperios·hora. Esta técnica es ampliamente utilizada para determinar el SOC en baterías basadas en cualquier tecnología y presenta la ventaja de la fácil programación del algoritmo de cálculo. La ecuación 5.16 corresponde al cálculo del SOC utilizado ampliamente en el caso de baterías de iones de litio (Plett, 2004a), donde SOC_0 corresponde al valor inicial del estado de carga, C_n es la capacidad nominal de la batería e I es la corriente consumida o entregada.

$$SOC = SOC_0 + \frac{1}{C_n} \cdot \int i \cdot dt \quad (5.16)$$

En el estimador de estado de carga realizado en esta investigación, para evitar los errores asociados a la estimación del SOC_0 se va a introducir la relación de la tensión de circuito abierto (OCV) con respecto al estado de carga (SOC). Además, en lugar de utilizar la capacidad nominal del módulo (que es un valor constante y en la mayoría de los casos ha sido determinado por el fabricante bajo condiciones específicas de funcionamiento) se va a determinar la relación entre la capacidad disponible y la corriente suministrada, con el objetivo de tener en cuenta la capacidad real del módulo durante las simulaciones. Estas relaciones serán determinadas a partir de resultados experimentales tal como se explica en los siguientes apartados.

5.2.1. Determinación relación OCV vs. SOC

La relación entre la tensión de circuito (OCV) y el estado de carga (SOC) se calcula a partir de los resultados de las pruebas de interrupción de corriente. La tensión de circuito abierto corresponde a la medida de tensión en bornes del módulo, después de un periodo de relajación, ante variaciones conocidas del

estado de carga (SOC). En la tabla 5.8 se muestran los valores de OCV para variaciones del SOC desde 20% al 80%, de acuerdo a las pruebas de interrupción de corriente mostradas en el apartado 5.1 (Figuras 5.3 y 5.4).

DESCARGA		CARGA		PROMEDIO	
OCV (V)	SOC (%)	OCV (V)	SOC (%)	OCV (V)	SOC (%)
27.79	71.2	28.09	71.8	27.94	71.5
27.40	61.6	27.62	62.2	27.51	61.9
26.89	52.0	27.08	52.6	26.99	52.3
26.65	42.4	26.76	43.0	26.71	42.7
26.49	32.8	26.57	33.4	26.53	33.1
26.33	23.2	26.34	23.8	26.34	23.5

Tabla 5.8. Relación OCV-SOC

Tal como puede verse en la tabla, los valores de carga y de descarga presentan resultados muy similares, por esta razón para calcular la relación del OCV con respecto al SOC del módulo probado se utilizan los valores promedio. La ecuación 5.17 representa la relación OCV-SOC, calculada con el software Statgraphics®, para los valores promedio de la tabla.

$$OCV_p = 26.403 - 1.3730 \cdot SOC_p + 4.9603 \cdot SOC_p^2 \quad (5.17)$$

5.2.2. Determinación relación capacidad disponible vs. corriente

Para calcular la capacidad disponible del módulo se van a realizar diferentes pruebas que permitan calcular la capacidad suministrada por el módulo ante diferentes regímenes de descarga. Los perfiles de descarga escogidos para realizar las pruebas corresponden a descarga continua, descarga discontinua con diferentes tiempos de relajación y descarga discontinua con recuperación (suministro de pulsos de corriente de carga). De esta forma se prueban los posibles modos de descarga a los que puede ser sometido el módulo de celdas de iones de litio.

Los valores de corriente de prueba corresponden a 10 A, 20 A, 40 A y 50 A, para las pruebas de descarga continua y de descarga discontinua. En el caso de la descarga discontinua, esta se realiza en forma de pulsos de corriente que

corresponden aproximadamente al 10 % de la capacidad total del módulo (5 Ah) seguidos de un tiempo de relajación de 15 min, 30 min, 45 min, y 60 min. Además, para conocer la capacidad disponible en el caso de regeneración se realiza la descarga con pulsos del 10% de la capacidad del módulo y una amplitud de 20 A con aporte de corriente de carga del 10%, 25 % y 50 %.

El procedimiento experimental para calcular la capacidad disponible consiste en cargar completamente módulo (100 % SOC) y posteriormente realizar la descarga completa (hasta que el sistema de control del módulo corta la corriente suministrada y la tensión baja hasta 0 V) a los valores de corriente y tipos de descarga explicados anteriormente. En las Figuras 5.15, 5.16 y 5.17 se muestran ejemplos de los resultados obtenidos. Los valores de la capacidad disponible para cada punto de prueba del experimento se resumen en la tabla 5.9 para las pruebas de carga continua y discontinua, y en la tabla 5.10 para la descarga con recuperación.

Los resultados de las pruebas indican que la capacidad disponible varía entre 49.692 Ah y 49.166 Ah según el tipo de descarga a la que sea sometido el módulo. Aunque la diferencia solo corresponde al 1% del valor de la capacidad del módulo, este parámetro es utilizado en el proceso de integración asociado al cálculo del SOC, por lo que este pequeño porcentaje puede resultar en una desviación mayor al terminar el proceso de integración. Por esta razón se recomienda utilizar el valor de la capacidad disponible de acuerdo con la aplicación del módulo.

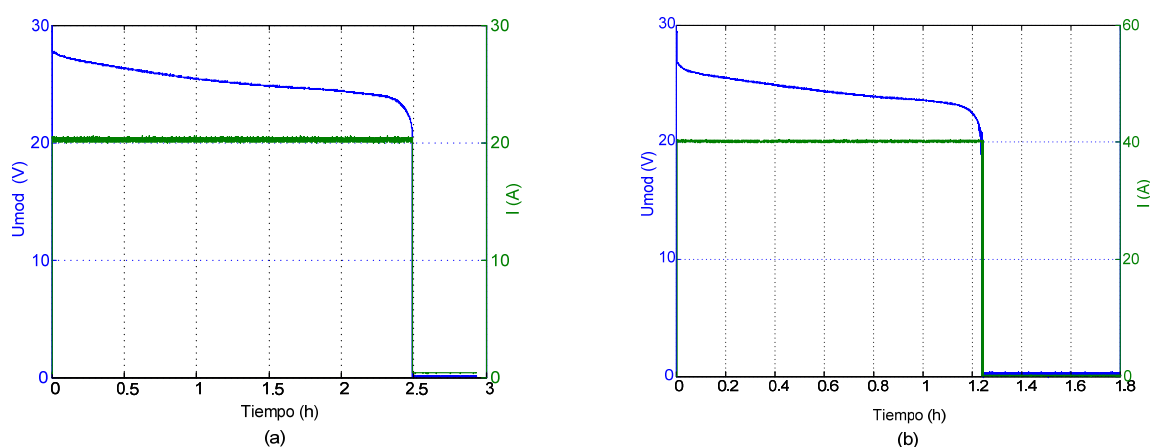


Figura 5.15. Descarga continua (a) 20 A. (b) 40 A

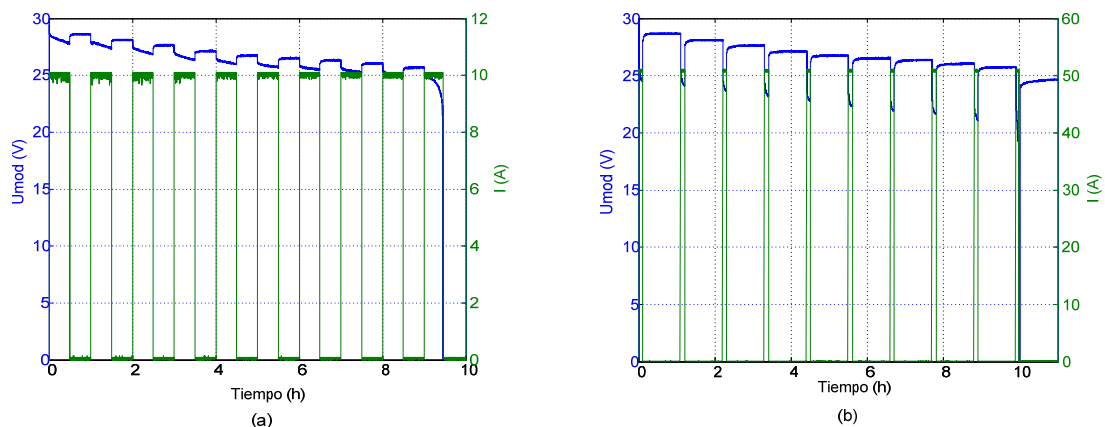


Figura 5.16. Descarga discontinua a. 10 A (relajación 30 min), b. 50 A (relajación 45 min)

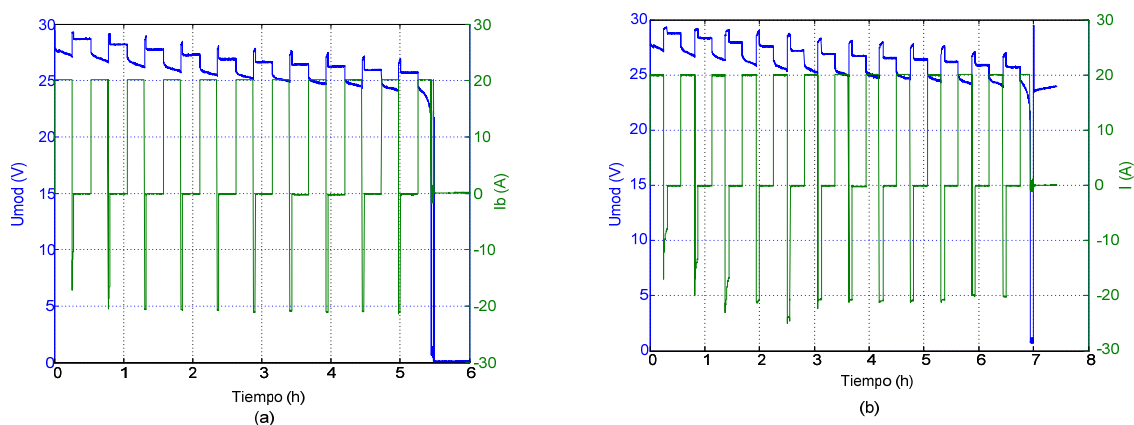


Figura 5.17. Descarga con regeneración a. 10%, b. 25%

Corriente	Capacidad Descarga continua	Capacidad Pulsos 10% C Relajación 15 m	Capacidad Pulsos 10% C Relajación 30 m	Capacidad Pulsos 10% C Relajación 45 m	Capacidad Pulsos 10% C Relajación 60 m
10 A	49.582 Ah	49.645 Ah	49.666 Ah	49.568 Ah	49.646 Ah
20 A	49.566 Ah	49.569 Ah	49.493 Ah	49.581 Ah	49.590 Ah
40 A	49.568 Ah	49.672 Ah	49.692 Ah	49.533 Ah	49.545 Ah
50 A	48.961 Ah	49.459 Ah	49.423 Ah	49.495 Ah	49.418 Ah

Tabla 5.9. Capacidad disponible pruebas de descarga continua y discontinua

Corriente	Recuperación	Capacidad
20 A	10%	49.373 Ah
20 A	25%	49.322 Ah
20 A	50%	49.169 Ah

Tabla 5.10. Capacidad disponible descarga con recuperación

El modelo completo del módulo se ha implementado en Matlab®/Simulink® y está compuesto por el circuito eléctrico definido en la ecuación 5.18 (igual a 5.15) y el estimador de SOC que incluye las modificaciones explicadas en los apartados anteriores, de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 5.18.

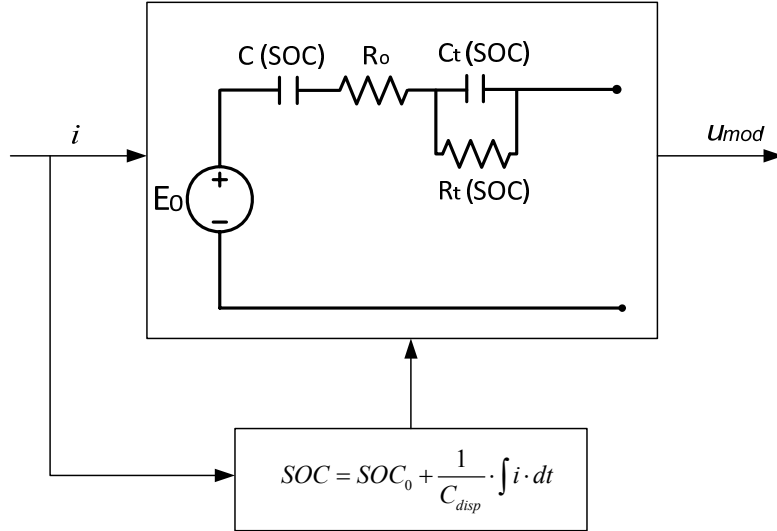


Figura 5.18. Modelo módulo interrupción de corriente

$$u_{\text{mod}} = E_o - u_C - u_{R_o} - u_{R_t} = E_o - \frac{1}{C} \int i \cdot dt - i \cdot R_o - \int \frac{1}{C_t} \cdot \left(i - \frac{u_{C_t}}{R_t} \right) \cdot dt \quad (5.18)$$

5.3. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DEL MODELO

Para comprobar si el modelo propuesto puede reproducir el comportamiento del conjunto probado, se realiza la comparación de la tensión en bornes del módulo y la tensión simulada del modelo para un perfil de corriente determinado. En este caso el perfil de corriente está basado en la potencia requerida por un vehículo durante el ciclo de conducción NEDC (New European Driving Cycle) que se muestra en la Figura 5.19. Esta aplicación se reproduce por medio del sistema dSPACE Real-time OS que permite simular en tiempo real la potencia demandada por el vehículo y controlar la potencia del conjunto (módulo, carga electrónica, fuente c.c.) al realizar este ciclo de conducción.

En la Figura 5.20 se muestra un esquema del montaje realizado. Tal como se muestra en la figura, la interacción del ciclo de conducción con las características simuladas del vehículo (fuerzas resistivas, transmisión y accionamiento eléctrico) dan lugar a una demanda de potencia. Esta potencia debe ser generada por la carga electrónica en el caso de descarga y por la fuente c.c. en el caso de la carga del módulo. Simultáneamente se realiza la regulación de la tensión (entre la fuente, la carga y el módulo) y se miden las señales de tensión y corriente producidas en el conjunto para cubrir la potencia demandada por el vehículo. El perfil de corriente asociado al ciclo de conducción NEDC se muestra en la Figura 5.21.

Los resultados de la comprobación experimental se presentan en la Figura 5.22, analizando el ciclo completo la tensión simulada por el modelo (U_b IC) no presenta desviaciones elevadas (la desviación máxima es 0.24 V) con respecto a la tensión del módulo (U_b exp). Sin embargo, como se puede observar en las zonas ampliadas mostradas en la Figura 5.23, el modelo no puede reproducir completamente el comportamiento dinámico del módulo.

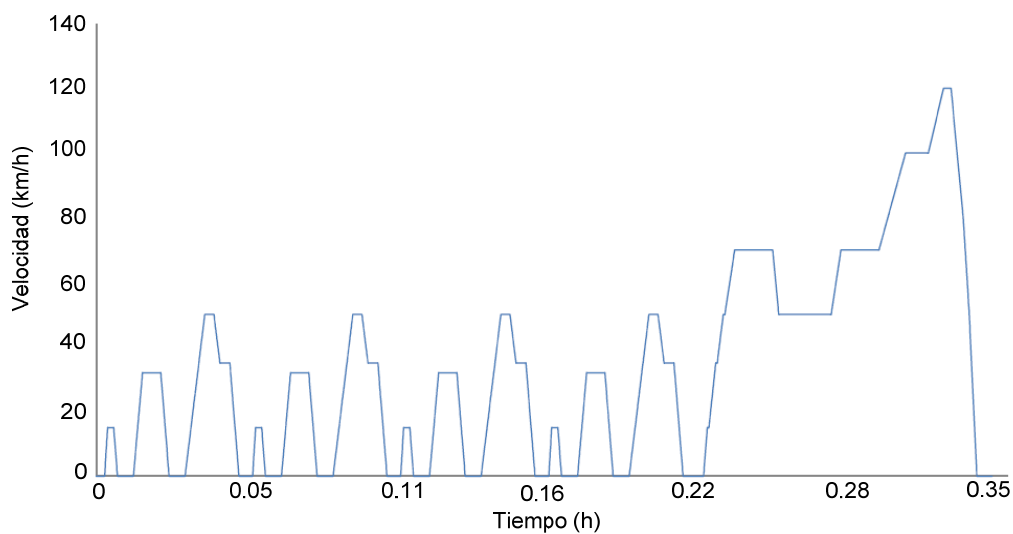


Figura 5.19. Ciclo de conducción NEDC

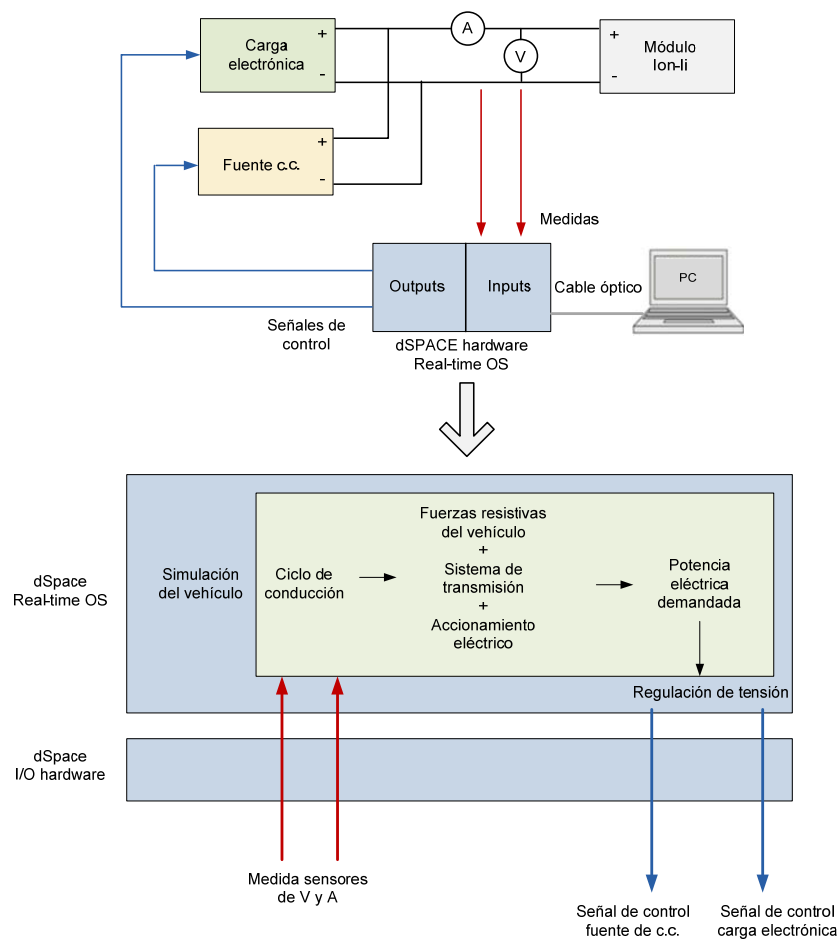


Figura 5.20. Esquema montaje simulación ciclo de conducción NEDC

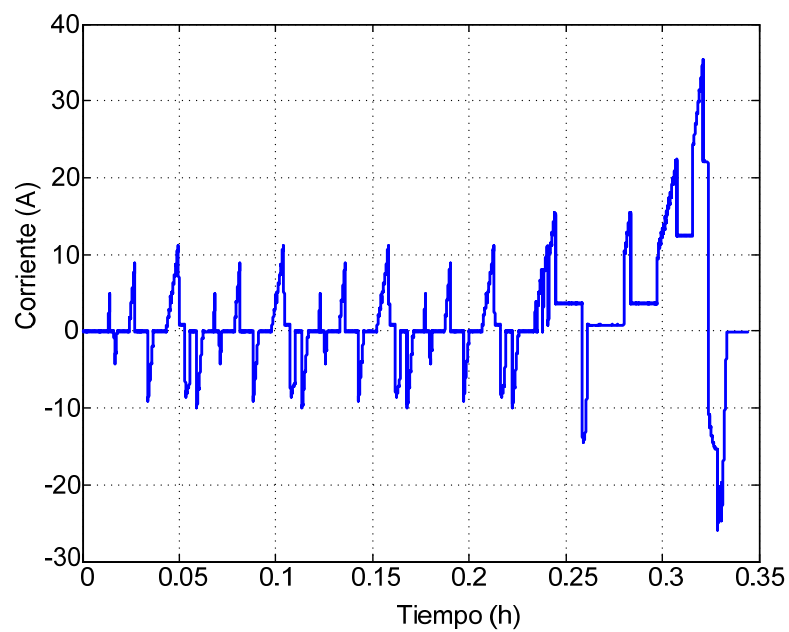


Figura 5.21. Perfil de corriente ciclo NEDC

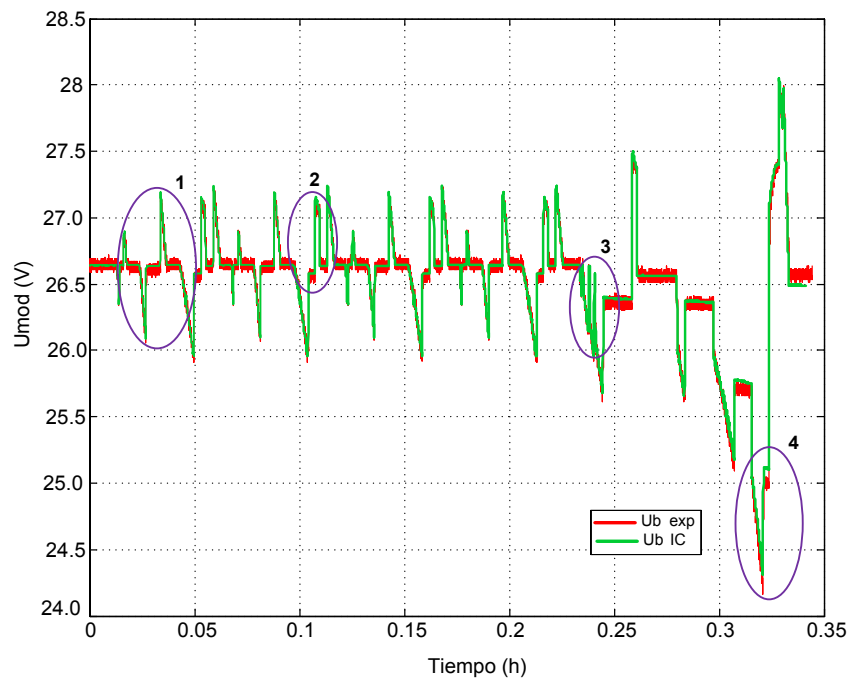


Figura 5.22. Comparación de la tensión experimental y simulada del módulo

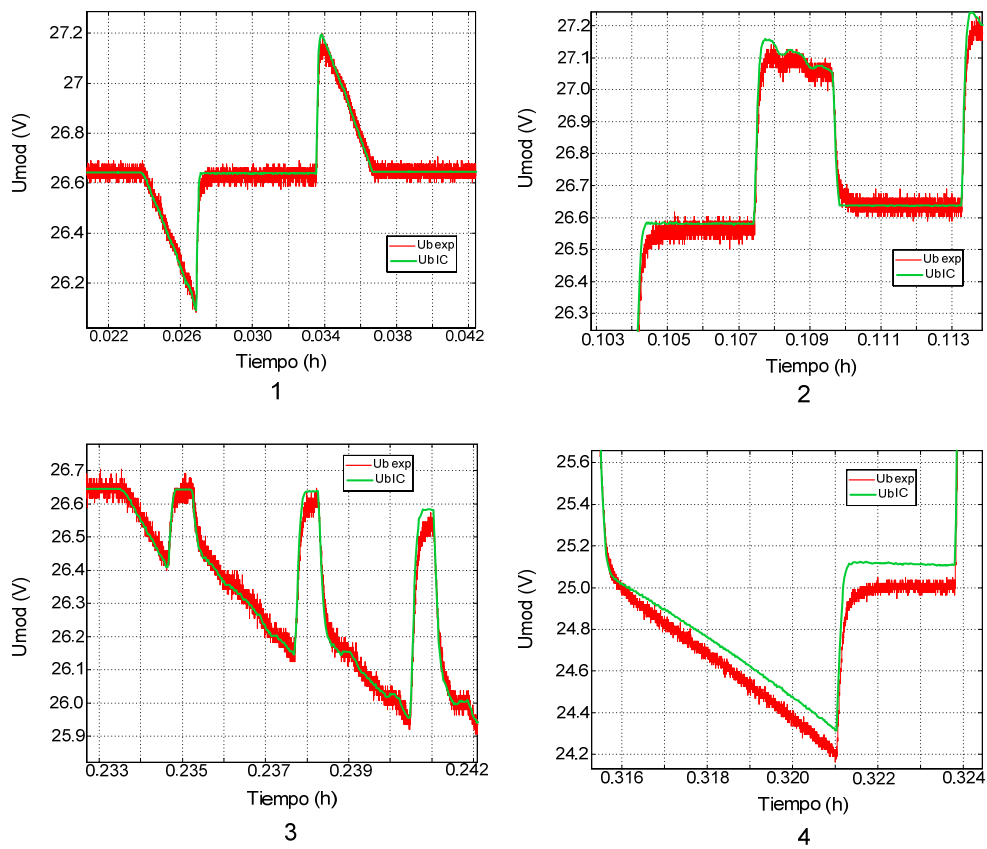


Figura 5.23. Detalle zonas 1, 2, 3 y 4 Figura 5.22

5.4. ANALISIS DE LA IMPEDANCIA DEL MODULO EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA EIS.

Tal y como se presentó en el apartado anterior el modelo realizado a partir de pruebas de interrupción de corriente no es capaz de reproducir completamente el comportamiento en régimen dinámico del módulo probado. Por esta razón, se va a utilizar la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, utilizada por autores como (Buller, 2005), (Andre, 2011a) en el caso de modelado de celdas individuales de iones de litio con muy buenos resultados, con el objetivo de verificar si es posible mejorar la respuesta del modelo en régimen dinámico. Debido a que no se tiene constancia en la literatura científica de la aplicación de esta técnica en el caso de módulos compuestos por varias celdas de esta tecnología se va a diseñar un experimento que permita realizar las pruebas de EIS al módulo estudiado.

5.4.1. Descripción del experimento de EIS.

Para llevar a cabo el experimento de EIS es necesario aplicar una señal sinusoidal generada por el analizador de impedancia en bornes del módulo. El analizador utilizado en el experimento corresponde a un Solartron 1260 A, la corriente máxima que puede generar dicho analizador es 100 mA. Debido a que la corriente máxima de la batería es alrededor de 50 A, 100 mA son insuficientes para generar un nivel de rizado que permita realizar el cálculo de impedancia en cada frecuencia. Por esta razón, en lugar de realizar un ensayo típico de EIS, donde se realiza la conexión directa del analizador al elemento bajo prueba, se desarrolla el experimento que se describe a continuación.

La señal de tensión generada por el analizador se utiliza para controlar de forma externa la corriente generada por una carga electrónica y una fuente, de forma que los semiciclos de carga sean suministrados por la fuente y los de descarga por la carga electrónica. Al conectar en paralelo el módulo a ambos instrumentos se puede generar un rizado de tensión en bornes del módulo que permita calcular la impedancia para cada frecuencia de prueba sin variar el estado de carga del módulo. Para descomponer la señal generada por el analizador y sincronizar todos los instrumentos durante el experimento se utiliza el sistema dSpace Real-time OS. En la Figura 5.24 se muestra un esquema del experimento realizado.

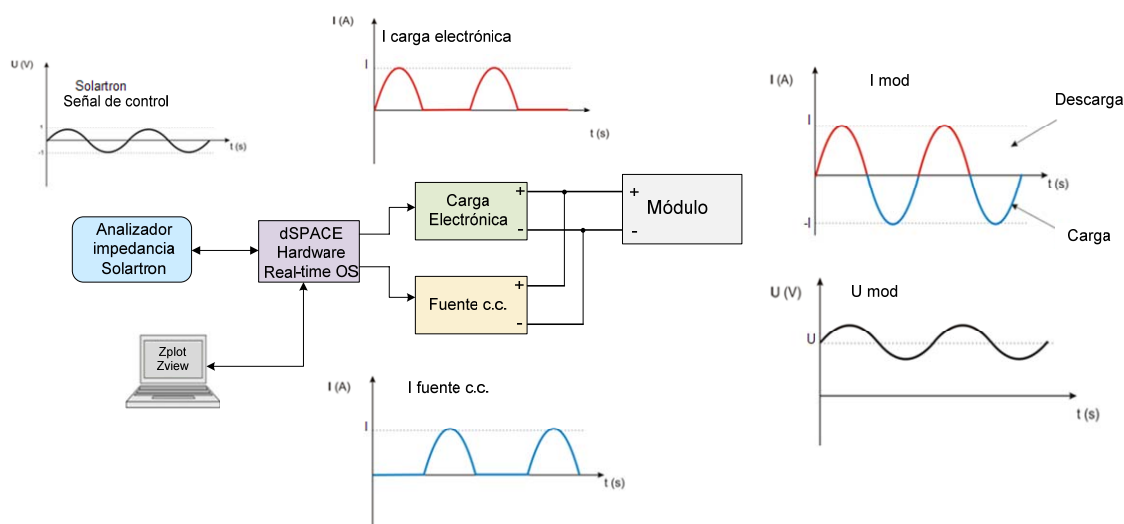


Figura 5.24. Esquema montaje EIS módulo probado

Para determinar únicamente el efecto de la variación del SOC en el comportamiento del módulo, la amplitud de la corriente de rizado y la temperatura se van a mantener constantes durante todo el experimento. Además, no se va a imponer un nivel de continua sobre el rizado para evitar variaciones del SOC durante cada prueba. Los valores de prueba de SOC escogidos para realizar los ensayos corresponden al 20%, 40%, 60%, 80% y 90% (se excluye el 100% del SOC para evitar sobrecargar las celdas durante el experimento). La amplitud de la onda de corriente generada por la fuente y la carga se determina en 5 A (esta corriente produce una tensión de rizado en bornes de la batería de aproximadamente 0.4 V). Con el objetivo de estudiar el comportamiento a muy bajas frecuencias del módulo, el intervalo de frecuencia se determina desde 1 mHz hasta 5 kHz.

5.4.2. Análisis de resultados

En la Figura 5.25 se muestran los resultados obtenidos al realizar el experimento de EIS para los diferentes valores de SOC al módulo 7s8pMP176065. En los diagramas de Nyquist se observa que para frecuencias por debajo de 4 Hz las variaciones del SOC afectan el comportamiento del conjunto, tanto la pendiente de la línea inclinada y el diámetro del semicírculo varían a medida que se aumenta el nivel de SOC. Estos comportamientos están relacionados según la literatura con fenómenos producidos en los electrodos. La línea inclinada a muy bajas frecuencia se asocia a los procesos de difusión en los

materiales activos (Andre, 2011a), (Levi, 2000), (Buller, 2005) y el semicírculo representa la capacitancia de doble capa en paralelo con la resistencia de transferencia de carga (Andre, 2011a), (Vetter, 2005).

Para frecuencias mayores a 4 Hz, los diagramas muestran que el comportamiento de la batería es casi el mismo ante las diferentes variaciones del SOC. A partir de esta frecuencia se observa un semicírculo que refleja la resistencia y la capacidad de la interface de estado sólido del electrolito, que se forma en la superficie de los electrodos (Andre, 2011a). La intersección con el eje Z' , corresponde a la resistencia óhmica de la batería, que está compuesta por las resistencias de los colectores de corriente, del material activo, el electrolito y el separador (Andre, 2011a). La frecuencia de resonancia (f_{res} , que corresponde a la frecuencia de paso por 0 del eje Z'') es aproximadamente a 316 Hz. Para frecuencias superiores a f_{res} los diagramas indican un comportamiento inductivo, que es debido a reactancias inductivas de los elementos y los cables de conexión.

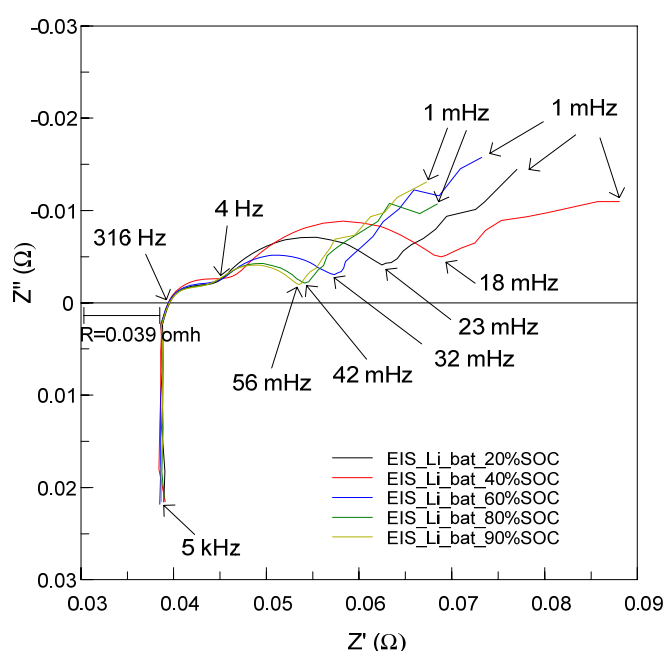


Figura 5.25. Resultados EIS módulo 7s8p

El circuito presentado en la Figura 5.26 (Andre, 2011b) permite modelar los diferentes fenómenos que se reflejan en los resultados del experimento de EIS. El comportamiento inductivo se representa por medio de la inductancia L , La resistencia óhmica corresponde a R_o , los semicírculos se representan por medio de la conexión en paralelo de un elemento de fase constante (CPE) con un

resistor (Buller,2005), (Levi, 2000), la línea inclinada observada a muy bajas frecuencias se asocia a fenómenos de difusión y según lo recomendado por varios autores tales como (Buller, 2005), (Levi, 2000), (Andre, 2011b) una impedancia Warburg permite reproducir este comportamiento.

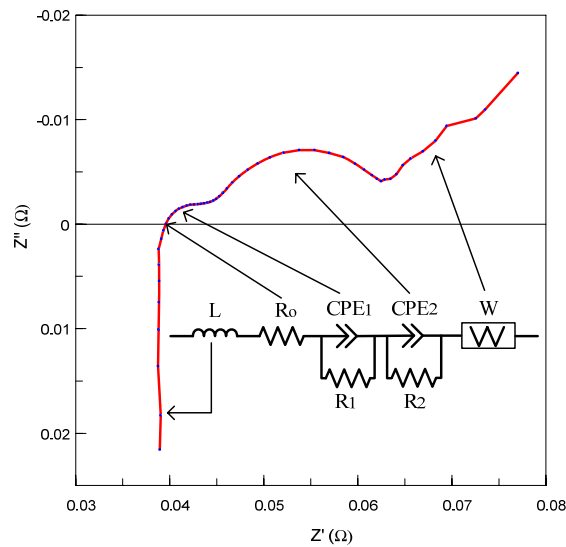


Figura 5.26. Circuito propuesto por (Andre, 2011b)

La Figura 5.27 muestra la simulación del diagrama de Nyquist del circuito de la Figura 5.26 para 90 % del SOC (realizado utilizando el programa Zview®). Tal como se puede observar en la figura, el circuito permite reproducir el comportamiento del módulo de forma muy precisa. Sin embargo, los elementos como los CPE y la impedancia Warburg no pueden implementarse directamente en el dominio del tiempo, por lo que es necesario realizar aproximaciones de los mismos. En el caso de la red de resistencia en paralelo con CPE se va a utilizar la aproximación de un CPE a un condensador presentada por (Zhu, 2008), según la ecuación 5.18. La impedancia de difusión se va a aproximar a una red de una resistencia en paralelo con un condensador. La impedancia equivalente del módulo se muestra en la Figura 5.28.

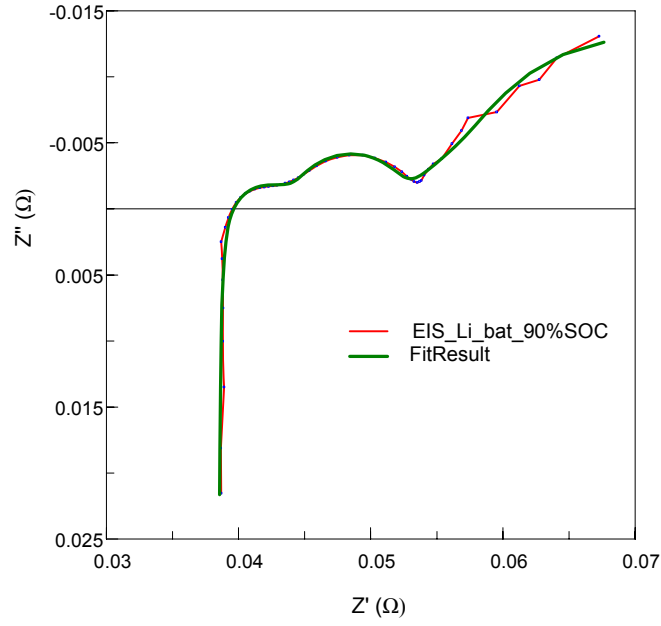


Figura 5.27. Comparación diagramas Nyquist del módulo y del circuito propuesto por (Andre, 2011b)

$$C(F) = C_{CPE} \cdot (\omega_{\max})^{n-1} = \frac{(C_{CPE} \cdot R)^{1/n}}{R} \quad (5.18)$$

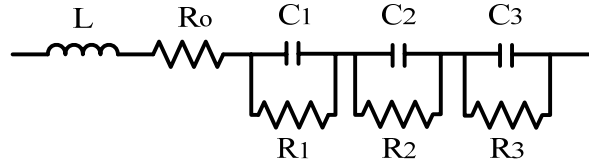


Figura 5.28. Impedancia equivalente experimento EIS

En la tabla 5.11 se resumen los valores de los elementos del circuito de la Figura 5.28 para cada punto de prueba, calculados utilizando el programa Zview®. Para determinar la relación de estos parámetros con el SOC se realiza un análisis estadístico mediante el software Stratgraphics®. Los resultados de este análisis indican que los parámetros C_1 , R_1 , C_2 , R_2 y R_3 tienen una relación estadística significativa con el SOC que se corresponde a las ecuaciones 5.19 a 5.23. En el caso de la inductancia L , la resistencia R_0 y el condensador C_3 la relación no es estadísticamente significativa por lo que estos parámetros se representan por sus valores promedio.

Elemento	20%SOC	40%SOC	60%SOC	80%SOC	90%SOC
L (H)	$6,828 \cdot 10^{-7}$	$6,746 \cdot 10^{-7}$	$6,852 \cdot 10^{-7}$	$6,8114 \cdot 10^{-7}$	$6,823 \cdot 10^{-7}$
R ₀ (Ω)	0,0393	0,0393	0,0391	0,0391	0,0391
C1 (F)	4550	3193	3854	4510	4836
R1 (Ω)	0,0224	0,0220	0,0268	0,0200	0,0218
C2 (F)	40,920	39,574	33,044	28,266	30,235
R2 (Ω)	0,015	0,020	0,0088	0,0078	0,0069
C3 (F)	0,4739	0,4384	0,4692	0,4652	0,4709
R3 (Ω)	0,0066	0,0086	0,0075	0,0062	0,0063

Tabla 5.11. Valores elementos de la impedancia del módulo

$$C_1 = 5942.02 - 9678.84 \cdot SOC + 9602.76 \cdot SOC^2 \quad (5.19)$$

$$R_1 = 0.017 + 0.035 \cdot SOC - 0.035 \cdot SOC^2 \quad (5.20)$$

$$C_2 = 47.55 - 36.09 \cdot SOC + 17.56 \cdot SOC^2 \quad (5.21)$$

$$R_2 = 0.019 + 0.025 \cdot SOC - 0.013 \cdot SOC^2 \quad (5.22)$$

$$R_3 = 0.005 + 0.008 \cdot SOC - 0.008 \cdot SOC^2 \quad (5.23)$$

Debido a que la aplicación considerada en este estudio corresponde a un perfil de corriente continua, el efecto inductivo no es incluido en el modelo del módulo. Sin embargo, para efectos de un mejor ajuste de la simulación del circuito y el diagrama de Nyquist experimental se recomienda incluir todos los elementos del circuito en las simulaciones realizadas con el programa Zview®.

5.4.3. Modelo incluyendo la impedancia determinada mediante EIS

El circuito equivalente del módulo incluyendo la impedancia calculada mediante EIS se muestra en la Figura 5.29. Cabe destacar que la fuente E_0 y el condensador C deben mantenerse porque simulan la parte activa del módulo (ver apartado 5.1). La tensión en bornes del módulo (u_{mod}) está definida por la ecuación 5.24. Para simular el comportamiento del módulo probado, este circuito se agrega al modelo realizado en Matlab®/Simulink® (ver figura 5.2). Tal como se muestra en la Figura 5.30, el modelo del módulo utiliza como estimador de SOC el integrador de amperios·hora definido en el apartado 5.2 y mantiene como

variables de entrada la corriente i , la tensión E_o y el SOC, así mismo la tensión u_{mod} corresponde a la salida.

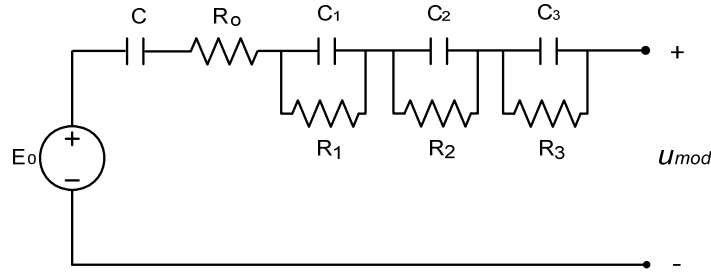


Figura 5.29. Circuito equivalente módulo con la impedancia resultante de EIS

$$u_{mod} = E_o - u_C - u_{R_o} - u_{C1} - u_{C2} - u_{C3} \quad (5.24)$$

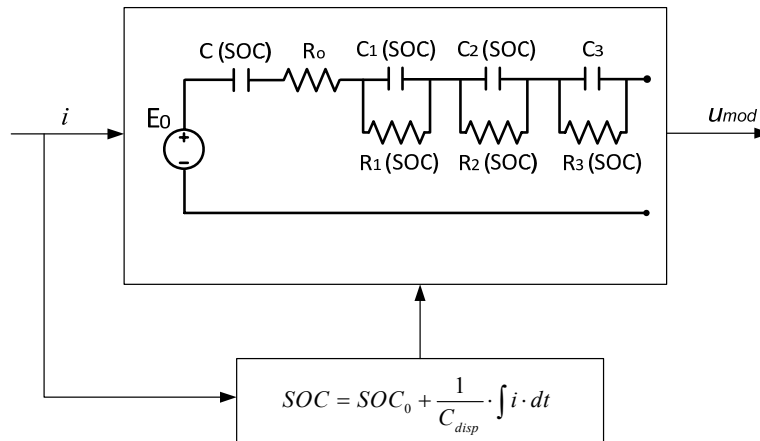


Figura 5.30. Modelo módulo incluyendo la impedancia EIS

Para conocer las diferencias entre los dos modelos del módulo, se realiza la comparación de la respuesta de tensión del módulo y las respuestas simuladas del ciclo de conducción NEDC (ver apartado 5.3). En la Figura 5.31 se muestra la tensión en bornes del módulo ($U_b \text{ exp}$) y las tensiones simuladas por los modelos basados en los resultados del experimento de EIS ($U_b \text{ EIS}$) y los resultados de la prueba de interrupción de corriente ($U_b \text{ IC}$) para todo el ciclo de conducción NEDC. Las zonas encerradas en los círculos 1, 2, 3 y 4 se muestran en detalle en la Figura 5.32. Tal como puede verse en las figuras, los dos modelos simulan sin mayores variaciones la tensión del módulo. Sin embargo el modelo que tiene la impedancia determinada mediante EIS reproduce con más exactitud el

comportamiento dinámico de la tensión experimental, por lo que presenta una desviación máxima de 0.04 V (menor a los 0.24 V del modelo IC).

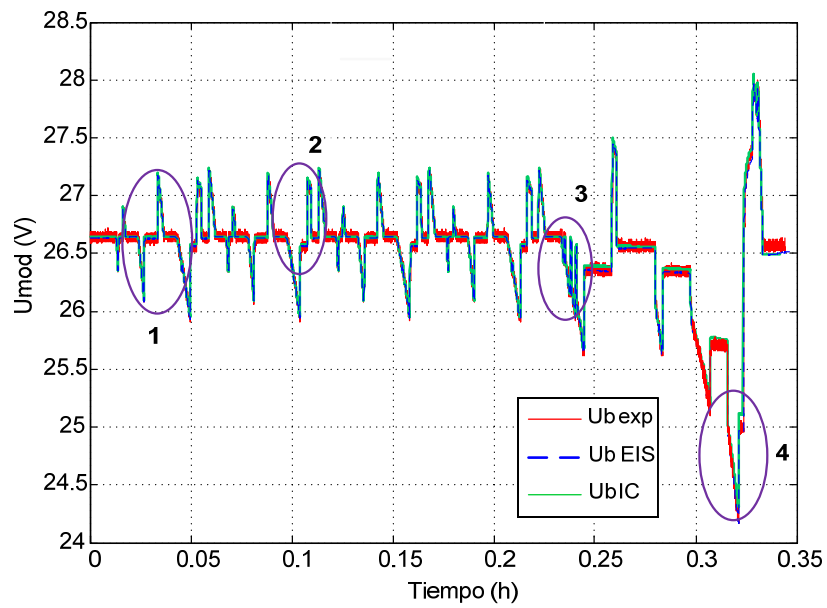


Figura 5.31. Comparación tensión experimental y tensiones simuladas del módulo

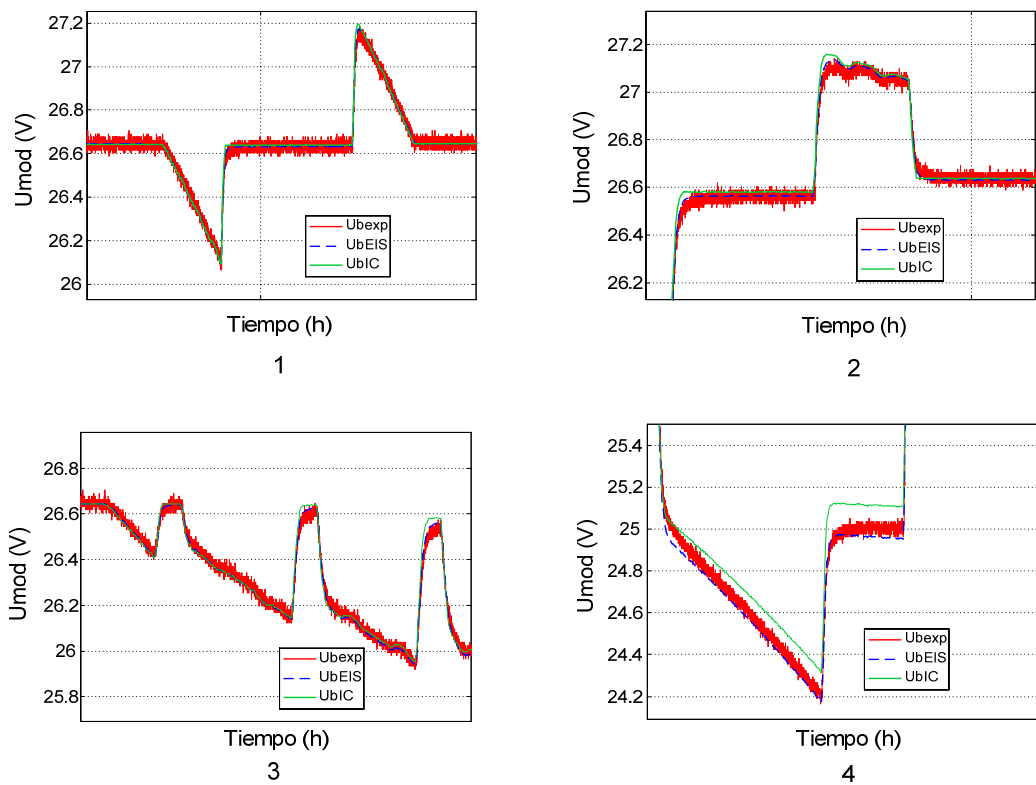


Figura 5.32. Detalle zonas 1, 2, 3 y 4 de la Figura 5.25

5.5. PROPUESTA DE UNA UNIDAD FUNCIONAL PARA MODELAR MODULOS DE CELDAS DE IONES DE LITIO.

Debido a que las celdas de iones de litio presentan una tensión máxima de entre 3.6 V y 4.2 V es necesario conectar varias celdas en serie para alcanzar la tensión requerida en una aplicación determinada. Además, debido a que las celdas tienen una capacidad limitada, en el caso de aplicaciones que demanden mucha potencia es necesario conectar celdas en paralelo para poder alcanzar la corriente que necesita la aplicación. Por lo que en aplicaciones reales los módulos pueden estar compuestos tanto por conexiones serie o paralelo de celdas individuales. Para garantizar el funcionamiento seguro del módulo, este se divide en grupos de celdas individuales (en la mayoría de los casos conectadas en serie) y sus respectivos sistemas de protección y control. Estos conjuntos funcionan de forma independiente y el comportamiento del módulo corresponde a la interacción de las unidades que lo conforman.

En la Figura 5.33.(a) se muestra la medida de tensión en bornes del módulo utilizado en este trabajo para una descarga continua de 10 A. En el círculo azul se muestra un cambio en el nivel de tensión medido. La causa de este cambio en la tensión es debida a que la denominada tercera cadena serie (U_{se3}) no tiene la misma tensión que las demás conexiones serie. Por esta razón el sistema de control del módulo no permite la conexión total de esta rama hasta que no se alcanza una tensión uniforme en todas las ramas en paralelo que conforman el módulo, tal como se puede observar en la Figura 5.33.(b). Este ejemplo refleja que la tensión en bornes del módulo corresponde a la interacción de las diferentes unidades funcionales que lo componen, en este caso 4 cadenas serie (cada una con un sistema de protección y control independiente) conectadas en paralelo.

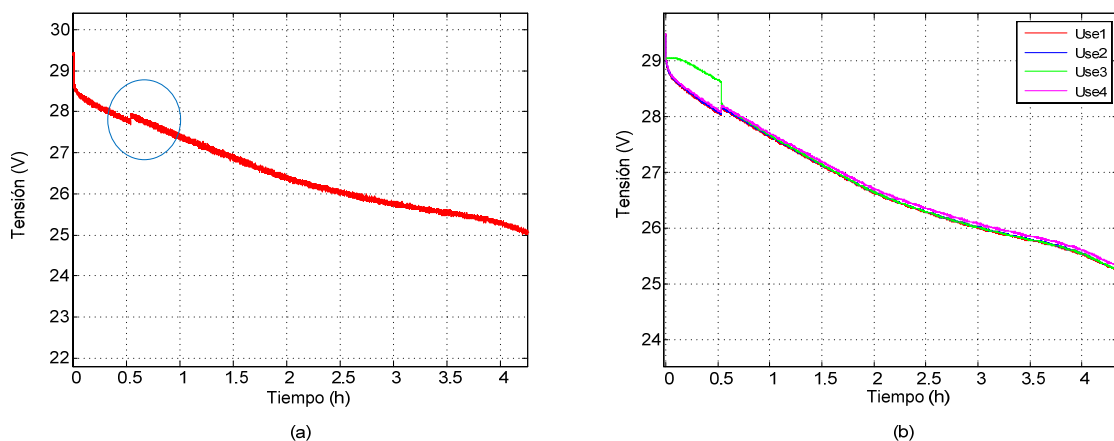


Figura 5.33. Comparación medida en bornes y cada conexión serie del módulo

Autores como (Zang, 2010), (Kim, 2011) proponen modelos basados en modelos individuales de celdas, denominados modelos multiceldas, para modelar módulos. Estos modelos presentan buenos resultados pero su aplicación se ha realizado en módulos de pocas celdas, debido a la alta carga computacional que requiere su implementación. De acuerdo a la revisión del estado del arte, estos modelos parten de la hipótesis de que una celda individual es la unidad funcional de un módulo sin considerar los efectos de los sistemas de protección y/o control, que son esenciales en cualquier aplicación. Por esta razón en esta investigación se va analizar la integración de las celdas y los circuitos de protección y control para determinar la unidad funcional del módulo que permita mejorar los modelos existentes utilizando la menor cantidad de parámetros posibles.

5.5.1. DESCRIPCION DEL MODULO PROBADO

El módulo de celdas de iones de litio utilizado en esta investigación está compuesto por 56 celdas MP176065 de Saft (Figura 5.34). Con el objetivo de obtener mayor capacidad se utiliza como elemento básico dos celdas conectadas en paralelo, de esta forma se duplica la capacidad de cada celda individual. La capacidad nominal de 54 Ah se obtiene con la conexión en paralelo de 4 ramas (cada una con 13.5 Ah). Para obtener una tensión de trabajo de entre 21 V y 29.4 V se conectan siete elementos básicos (dos celdas en paralelo) en serie para conformar una cadena serie. Todos los elementos de una cadena están conectados a una tarjeta de control que se encarga de proteger estos elementos ante sobrecorrientes, sobre-descargas, sobre-cargas y sobre-temperatura. Además de la función de protección las tarjetas de control incluyen la función de equilibrio de tensión de los elementos básicos que conforman cada conexión serie durante el proceso de carga.

En la Figura 5.35 se muestra un esquema del sistema de protección y control de una cadena serie. El sistema de gestión controla el proceso de carga y descarga, activa la desconexión de la cadena en el caso de superar los valores límite de tensión, corriente y temperatura, además realiza el equilibrio de los elementos que forman la conexión serie durante la carga.

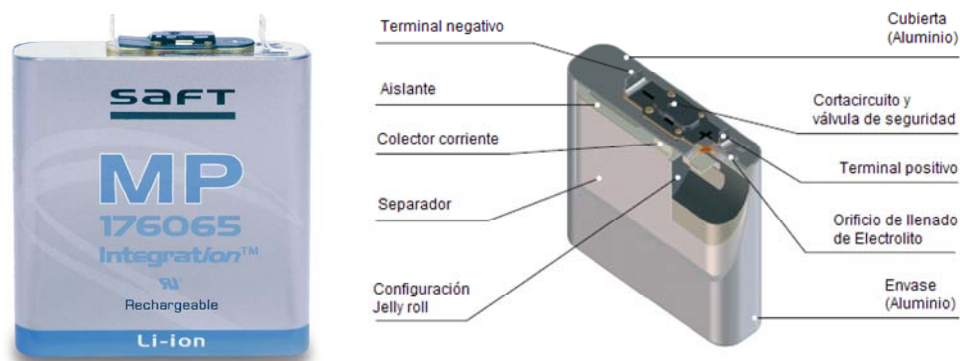


Figura 5.34. Celda MP176065 Saft. Fuente: www.saftbatteries.com

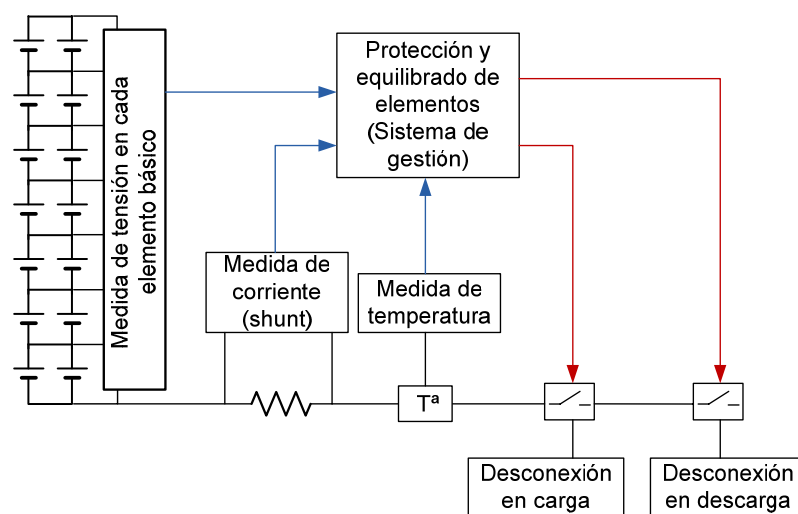


Figura 5.35. Esquema de sistema de protección y control de una cadena serie

El módulo bajo prueba está compuesto por cuatro cadenas serie conectadas en paralelo, tal como se muestra en la Figura 5.1. La tensión en bornes del módulo corresponde a la tensión de las cadenas serie conectadas en paralelo y la corriente total a la suma de la corriente de cada rama serie.

5.5.2. DETERMINACION DE LA UNIDAD FUNCIONAL DEL MODULO

Tal como se explicó anteriormente, algunos autores proponen modelar módulos a partir del modelo de cada celda individual. Por esta razón se va a considerar inicialmente si un elemento básico corresponde a la unidad funcional del módulo probado. Debido a que cada cadena serie funciona de forma

independiente se va a estudiar si es posible modelar la conexión serie a partir del modelo de un elemento básico.

Para visualizar esta situación en las Figuras 5.36 y 5.37 se muestran los resultados de pruebas de EIS realizadas a un elemento básico de una conexión y a la cadena serie (compuesta por 7 elementos básicos y el sistema de protección y control). Los valores a los que se realizó la prueba de EIS corresponden a: 20%, 40%, 60%, 80% y 90% del SOC, rizado de corriente 5 A, frecuencia desde 1 mHz hasta 5 kHz. El procedimiento utilizado corresponde al explicado en el apartado 5.4.

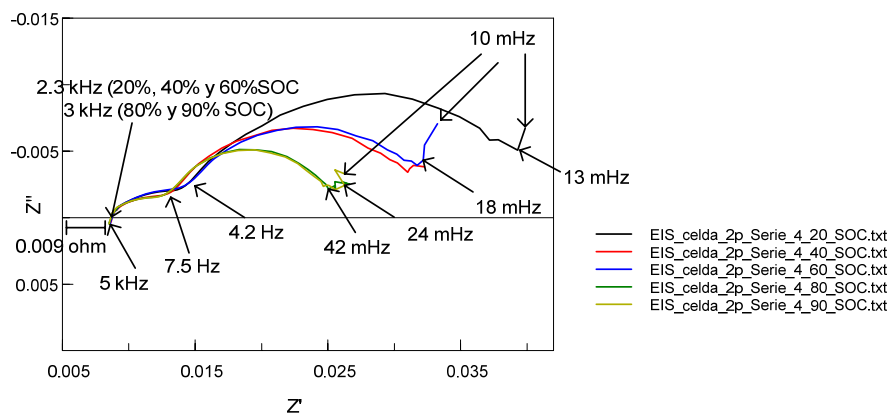


Figura 5.36. Resultados EIS elemento básico conexión serie

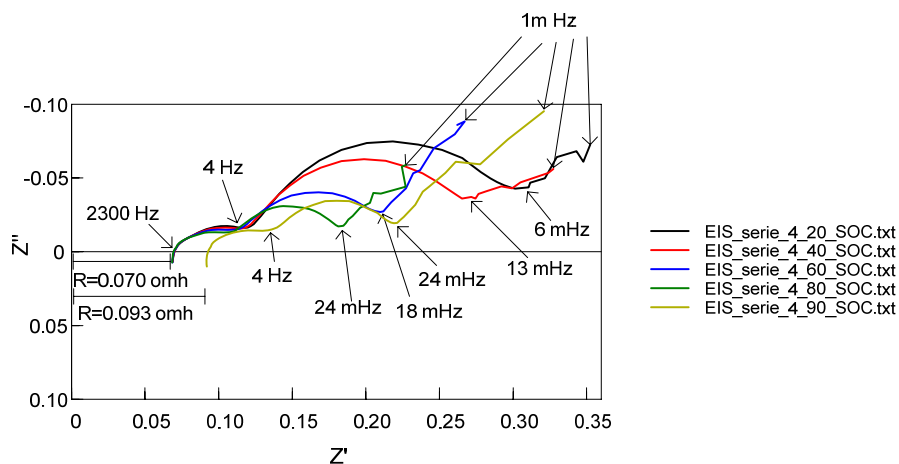


Figura 5.37. Resultados EIS cadena serie

Los diagramas de Nyquist mostrados en las Figuras 5.36 y 5.37 revelan diferencias significativas en la impedancia de un elemento básico y una cadena

serie para diferentes valores de prueba de SOC, como se explica a continuación. Tal como puede verse en la Figura 5.37, el diagrama de Nyquist de la conexión serie a 90% del SOC aparece desplazado a la derecha, este comportamiento es debido a que el sistema de control cambia la configuración del módulo en este punto de prueba (tal como se mostró en la Figura 5.5 el sistema de control limita la corriente aceptada por el módulo por encima del 80% del SOC). Sin embargo, este comportamiento no se ve reflejado en los diagramas del elemento básico, porque la resistencia de la celda no cambia ante variaciones del estado de carga (Figura 5.36). Por lo que la resistencia medida del módulo no se corresponde con el supuesto de multiplicar la resistencia de la celda por 7 (0.063Ω), porque esta varía de 0.070Ω a 0.093Ω .

Otra diferencia entre las impedancias mostradas en los diagramas, es que en el caso del elemento básico la impedancia solo puede ser medida a partir de 10 mHz, por debajo de esta frecuencia el analizador no podía realizar la medida (según la información dada por el fabricante esto puede ser debido a los sistemas internos de protección de la celda), pero en el caso de la cadena serie es posible realizar la medida de impedancia desde 1 mHz. Como se puede observar en la Figura 5.38.(a), el comportamiento de difusión a bajas frecuencias (impedancia Warburg) no aparece totalmente reflejado en la impedancia del elemento básico. En cambio si puede medirse completamente en el caso de la conexión serie (Figura 5.38.(b)). Por lo cual a partir del diagrama del elemento básico no es posible simular este comportamiento como se muestra en la Figura 5.38.(b). Así pues, los circuitos equivalentes del elemento básico y la cadena serie no tienen los mismos elementos (Figura 5.38).

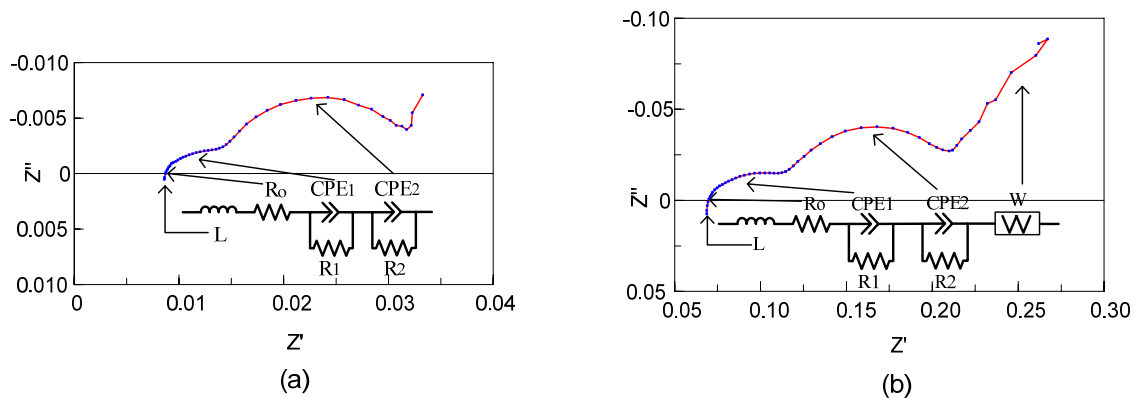


Figura 5.38. Parámetros impedancia (a). elemento básico. (b). Cadena serie

Las diferencias explicadas anteriormente son debidas a la interacción de las celdas y los circuitos de control y protección del módulo probado. Por lo que en el caso de módulos con otro sistema de protección y control puede observarse otro tipo de comportamiento, que puede ser definido con el procedimiento de modelado utilizado. Debido a las diferencias encontradas en las impedancias del elemento básico y de la cadena serie se puede concluir que un modelo de conexión serie, realizado a partir del modelo de un elemento básico, no puede reproducir completamente el comportamiento de una cadena serie, compuesta en este caso por 7 elementos básicos y el sistema de protección y control. Por lo tanto, si una cadena serie no puede ser modelada a partir del modelo de un elemento básico, tampoco lo será el módulo compuesto por 4 cadenas serie conectadas en paralelo.

Para comprobar si una cadena serie corresponde a la unidad funcional del módulo probado, en la Figura 5.39 se comparan las impedancias del módulo (Figura 5.39.(a)) y de una cadena serie (Figura 5.39.(b)) obtenidas por medio de la prueba de EIS. Tal como se puede observar en la figura el comportamiento a diferentes frecuencias es similar en ambos casos, por lo cual la impedancia en ambos casos está compuesta por los mismos parámetros (mostrados en la figura). De acuerdo a estos resultados la cadena serie corresponde a la unidad funcional del módulo probado, que se denomina BFU (battery functional unit).

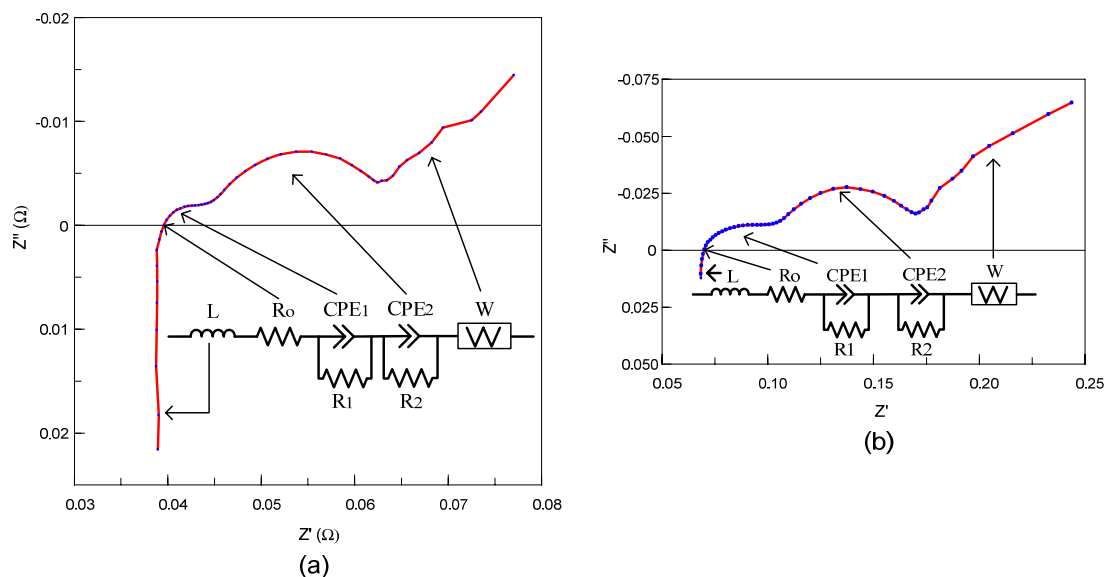


Figura 5.39. Parámetros impedancia (a). Módulo. (b). Cadena serie

5.5.3. MODELADO DEL MODULO A PARTIR DE LA UNIDAD FUNCIONAL

Para comprobar si por medio de la cadena serie se puede modelar el comportamiento dinámico del módulo se va a realizar el modelo a partir de esta unidad funcional. Este modelo está compuesto por un circuito equivalente de la unidad funcional BFU, tal como se muestra en la Figura 5.40. Para definir la impedancia del circuito equivalente se va a realizar la prueba de EIS a los conjuntos serie. El condensador C se va a calcular a partir de las pruebas de interrupción de corriente. Este circuito se va a introducir en el modelo implementado en Matlab/Simulink® y se comprobará su validez por medio de la comparación de la tensión del módulo y la tensión simulada por el modelo.

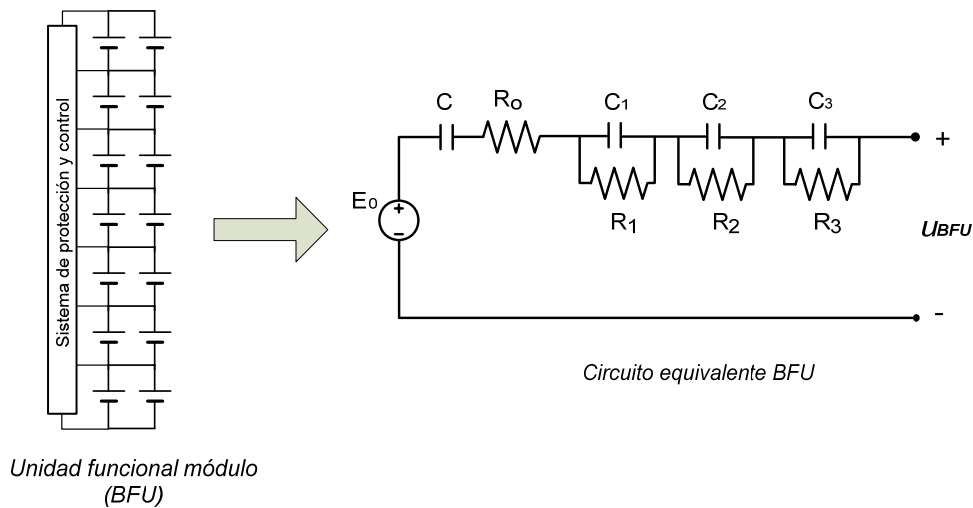


Figura 5.40. Circuito equivalente unidad funcional BFU

En las Figuras 5.41 y 5.42 se muestran los resultados de las pruebas de EIS de los conjuntos serie. Tal como puede observarse en estas figuras la impedancia de las conexiones serie del módulo presenta casi la misma respuesta en frecuencia. Por esta razón, los parámetros de la impedancia del circuito equivalente del módulo se van a calcular mediante los valores promedio, mostrados en la tabla 5.12. Las ecuaciones 5.25 a 5.30 calculadas con el programa Statgraphics® muestran la relación de estos elementos con el estado de carga (SOC). Debido que el comportamiento de la resistencia R_o es diferente a partir del 80% del SOC, esta resistencia se representa con 0.075Ω para valores menores a 90% y con 0.097Ω para valores mayores a 90% del SOC.

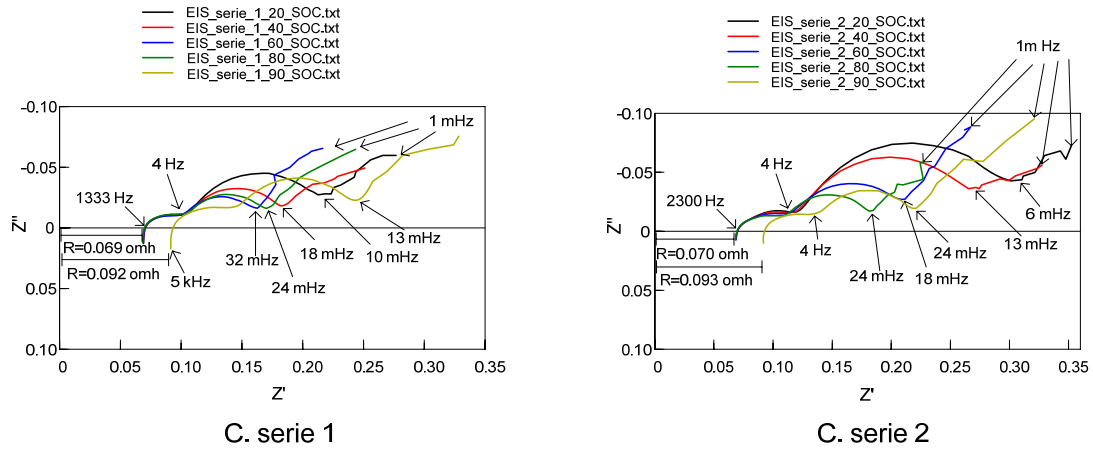


Figura 5.41. Resultados EIS conexión serie 1 y 2

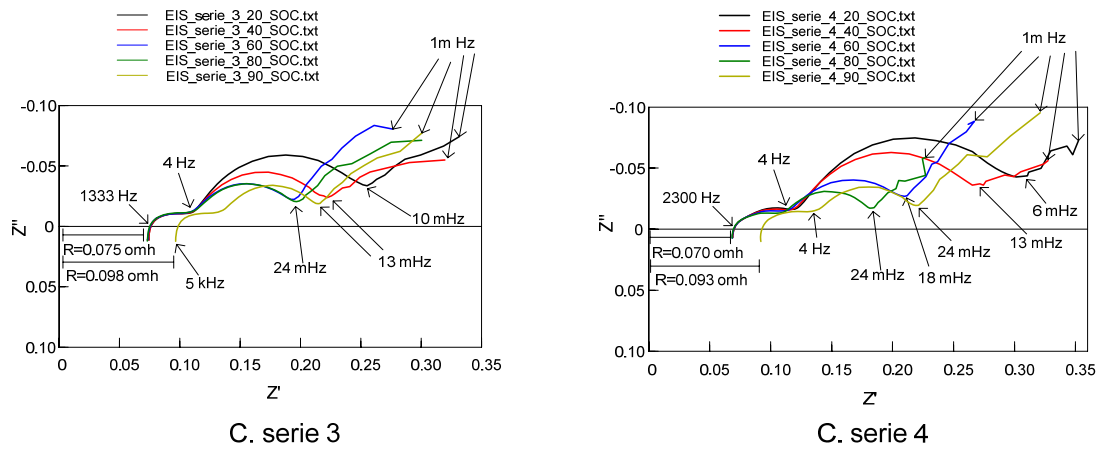


Figura 5.42. Resultados EIS conexión serie 3 y 4

Elemento	20%SOC	40%SOC	60%SOC	80%SOC	90%SOC
L (H)	$2,201 \cdot 10^{-7}$	$2,240 \cdot 10^{-7}$	$2,561 \cdot 10^{-7}$	$2,447 \cdot 10^{-7}$	$3,214 \cdot 10^{-7}$
Ro (Ω)	0,0752	0,0749	0,0741	0,0737	0,0973
C1 (F)	760	757	794	814	744
R1 (Ω)	0,1160	0,0953	0,1497	0,1082	0,1398
C2 (F)	9,299	8,298	6,893	6,567	5,487
R2 (Ω)	0,1390	0,113	0,0829	0,0739	0,0859
C3 (F)	0,1127	0,1072	0,0993	0,0935	0,0762
R3 (Ω)	0,0399	0,0377	0,0346	0,0334	0,0390

Tabla 5.12. Valores parámetros impedancia BFU

$$C_1 = 762 - 53.07 \cdot SOC + 152.03 \cdot SOC^2 \quad (5.25)$$

$$R_1 = 0.084 + 0.145 \cdot SOC - 0.130 \cdot SOC^2 \quad (5.26)$$

$$C_2 = 11.01 - 9.02 \cdot SOC + 4.22 \cdot SOC^2 \quad (5.27)$$

$$R_2 = 0.180 + 0.219 \cdot SOC - 0.106 \cdot SOC^2 \quad (5.28)$$

$$C_3 = 0.119 - 0.031 \cdot SOC - 0.002 \cdot SOC^2 \quad (5.29)$$

$$R_3 = 0.043 - 0.017 \cdot SOC + 0.006 \cdot SOC^2 \quad (5.30)$$

El valor del condensador C se calcula a partir del parámetro α . Tal como se explicó en el apartado 5.1, α se define a partir de los resultados de las pruebas de interrupción de corriente. En las Figuras 5.43 y 5.44 se presentan las medidas de tensión de cada conjunto serie y del módulo. La pequeña variación de la tensión del módulo con respecto a la medida de las conexiones serie se debe a la caída de tensión de la resistencia shunt que permite medir la corriente total del módulo. En las tablas 5.13 y 5.14 se muestra el cálculo de α de cada conexión serie para el caso de descarga y carga respectivamente.

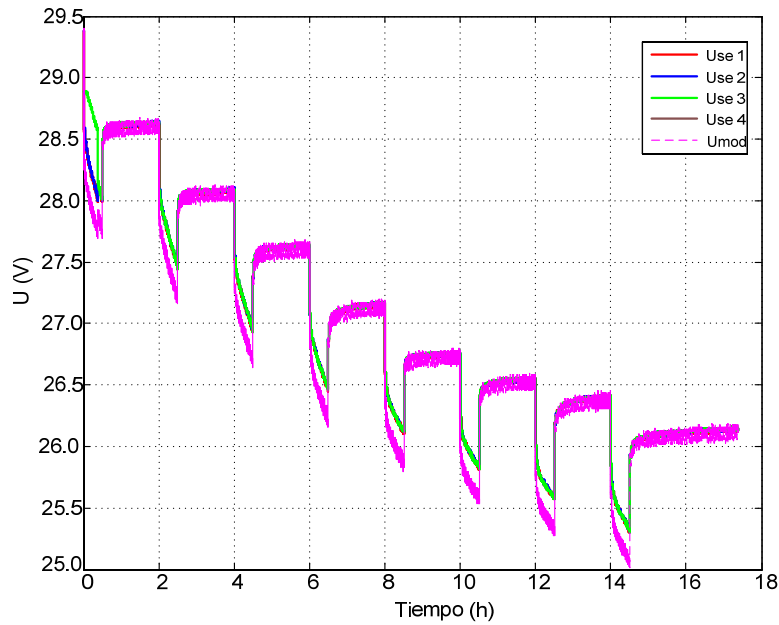


Figura 5.43. Resultado de la prueba de interrupción de corriente en descarga

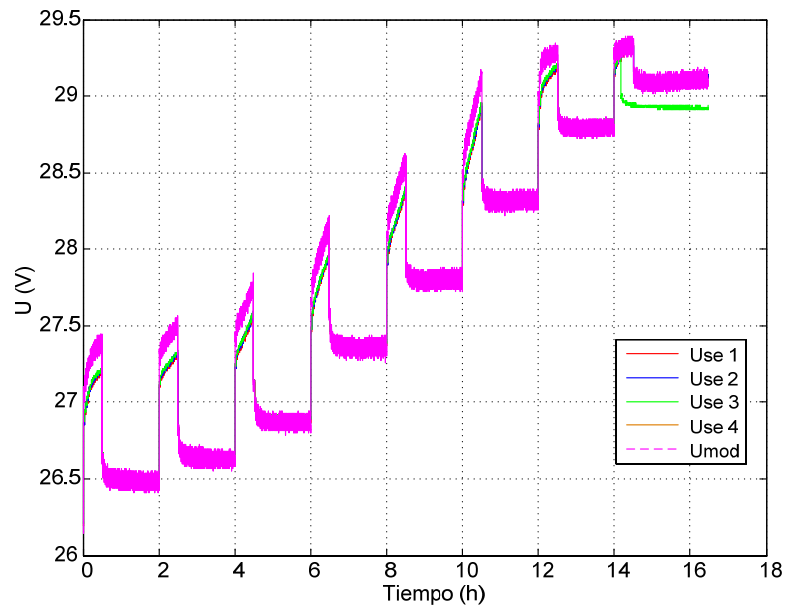


Figura 5.44. Resultado de la prueba de interrupción de corriente en carga

SOC (%)	α_{serie1} (V/C)	α_{serie2} (V/C)	α_{serie3} (V/C)	α_{serie4} (V/C)	α_{prom} (V/C)
75.01	$10.890 \cdot 10^{-05}$	$9.789 \cdot 10^{-05}$	$10.216 \cdot 10^{-05}$	$9.476 \cdot 10^{-05}$	$10.093 \cdot 10^{-05}$
65.02	$11.583 \cdot 10^{-05}$	$10.352 \cdot 10^{-05}$	$11.034 \cdot 10^{-05}$	$10.071 \cdot 10^{-05}$	$10.760 \cdot 10^{-05}$
55.018	$9.585 \cdot 10^{-05}$	$8.582 \cdot 10^{-05}$	$9.24 \cdot 10^{-05}$	$8.3647 \cdot 10^{-05}$	$8.943 \cdot 10^{-05}$
44.97	$5.022 \cdot 10^{-05}$	$4.476 \cdot 10^{-05}$	$4.8521 \cdot 10^{-05}$	$4.3823 \cdot 10^{-05}$	$4.683 \cdot 10^{-05}$
34.93	$3.597 \cdot 10^{-05}$	$3.1942 \cdot 10^{-05}$	$3.465 \cdot 10^{-05}$	$3.139 \cdot 10^{-05}$	$3.349 \cdot 10^{-05}$
24.88	$6.687 \cdot 10^{-05}$	$5.936 \cdot 10^{-05}$	$6.469 \cdot 10^{-05}$	$5.849 \cdot 10^{-05}$	$6.236 \cdot 10^{-05}$

Tabla 5.13. α conexiones serie prueba descarga

SOC (%)	α_{serie1} (V/C)	α_{serie2} (V/C)	α_{serie3} (V/C)	α_{serie4} (V/C)	α_{prom} (V/C)
24.89	$6.440 \cdot 10^{-05}$	$6.248 \cdot 10^{-05}$	$6.750 \cdot 10^{-05}$	$6.111 \cdot 10^{-05}$	$6.387 \cdot 10^{-05}$
34.97	$3.366 \cdot 10^{-05}$	$3.265 \cdot 10^{-05}$	$3.528 \cdot 10^{-05}$	$3.194 \cdot 10^{-05}$	$3.338 \cdot 10^{-05}$
45.05	$5.587 \cdot 10^{-05}$	$5.421 \cdot 10^{-05}$	$5.857 \cdot 10^{-05}$	$5.302 \cdot 10^{-05}$	$5.542 \cdot 10^{-05}$
55.13	$10.972 \cdot 10^{-05}$	$10.645 \cdot 10^{-05}$	$11.502 \cdot 10^{-05}$	$10.413 \cdot 10^{-05}$	$10.883 \cdot 10^{-05}$
65.22	$10.142 \cdot 10^{-05}$	$9.840 \cdot 10^{-05}$	$10.631 \cdot 10^{-05}$	$9.625 \cdot 10^{-05}$	$10.059 \cdot 10^{-05}$
75.30	$11.511 \cdot 10^{-05}$	$11.168 \cdot 10^{-05}$	$12.066 \cdot 10^{-05}$	$10.924 \cdot 10^{-05}$	$11.417 \cdot 10^{-05}$

Tabla 5.14. α conexiones serie prueba carga

En la Figura 5.45 se grafican los resultados de α obtenidos para cada conexión serie. Tal como se observa en la figura el comportamiento de α durante las pruebas de carga y descarga es similar en las conexiones serie. En la Figura 5.46 se comparan los valores promedio de carga y descarga de las conexiones serie (Figura 5.46.(b)) con los resultados de α del módulo (Figura 5.46.(a)), como se puede observar en las figuras el comportamiento de las unidades funcionales es similar al del módulo. Por esta razón la ecuación 5.31 se calcula por medio del software statgraphics® con los valores promedio de α . La tensión de la unidad funcional está definida por la ecuación 5.31.

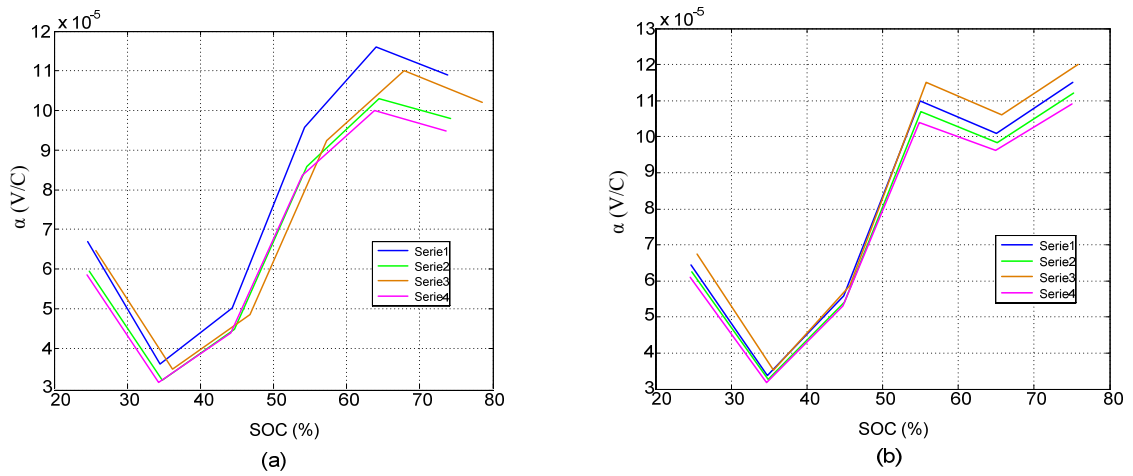


Figura 5.45. Evolución α conexiones serie. a. descarga. b. carga

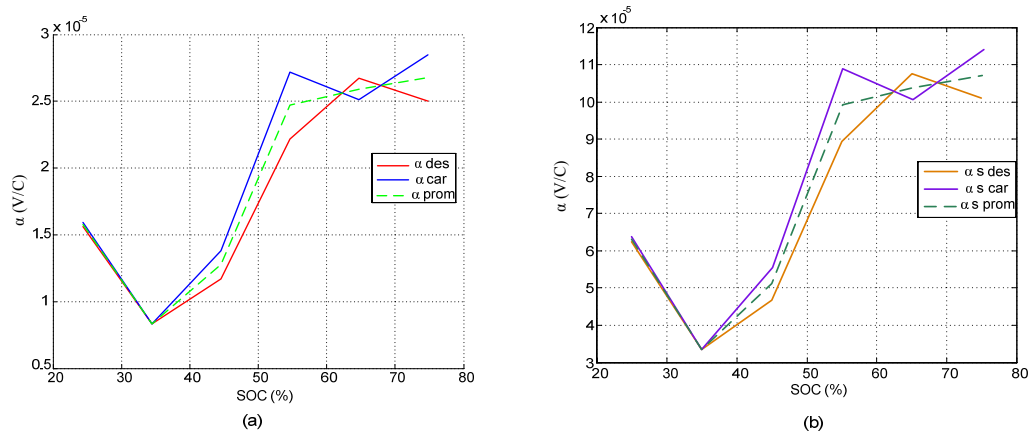


Figura 5.46. Comparación α (a). Módulo completo. (b). Conexiones serie

$$\alpha_{BFU} = 3.118 \cdot 10^{-5} + 2.002 \cdot 10^{-4} \cdot SOC \quad (5.31)$$

$$u_{BFU} = E_o - u_C - u_{Ro} - u_{C1} - u_{C2} - u_{C3} \quad (5.32)$$

El modelo del módulo a partir de la unidad funcional se implementa en Matlab/Simulink®, de acuerdo al esquema que se muestra en la Figura 5.47. Para comprobar la validez de este modelo se utiliza el montaje experimental de la aplicación del ciclo de conducción NEDC explicada en el apartado 5.1. En la Figura 5.48 se muestra la comparación de la tensión del módulo ($U_b \text{ exp}$) y la tensión simulada por el modelo del módulo calculado a partir de las pruebas de EIS ($U_b \text{ EIS}$) y el modelo realizado a partir de la unidad funcional BFU ($U_b \text{ BFU}$). Tal como se puede observar en la figura, el modelo reproduce el comportamiento dinámico del módulo probado. La desviación de tensión máxima del modelo BFU corresponde a 0.035 V por lo que este modelo permite reproducir la tensión del módulo manteniendo la exactitud del modelo EIS (que presenta una desviación máxima de 0.04 V). Por lo tanto, se comprueba que por medio de la unidad funcional BFU se puede simular el comportamiento dinámico del módulo probado, utilizando un modelo con la misma carga computacional y sin aumentar la complejidad del modelo.

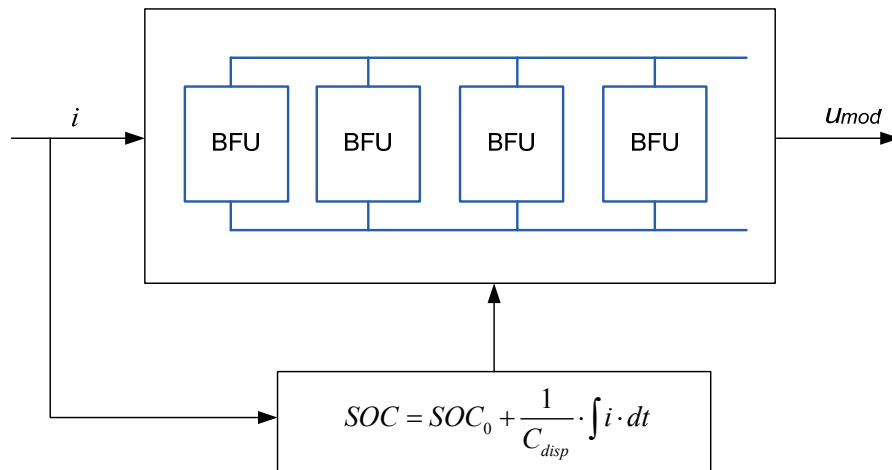


Figura 5.47. Modelo del módulo unidad funcional BFU

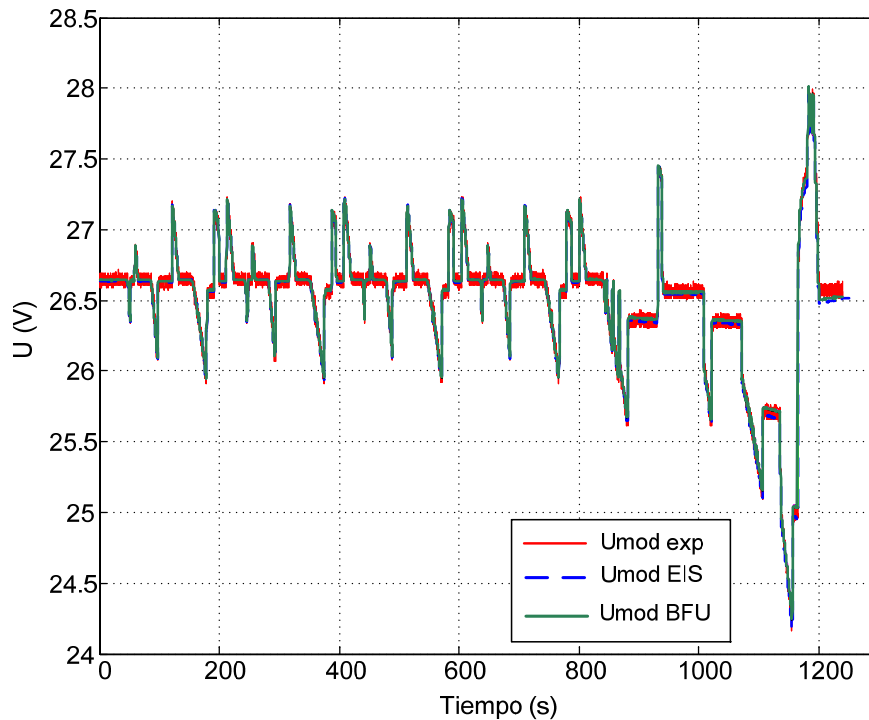


Figura 5.48. Comparación tensión módulo y tensiones simuladas modelos EIS y BFU

5.6. CONCLUSIONES

El estudio realizado en esta investigación aborda el modelado del comportamiento dinámico de módulos comerciales de celdas de iones de litio. Debido a que no hay un modelo ampliamente aceptado que permita reproducir el comportamiento de este tipo de módulos, en este estudio se decide realizar un modelo compuesto por un circuito equivalente y un estimador de estado de carga, porque esta configuración permite la integración del modelo en plataformas de simulación utilizadas en aplicaciones eléctricas.

El estudio se inicia con la determinación de los parámetros del circuito a partir de los resultados experimentales del método de interrupción de corriente, que es el más utilizado para definir el circuito equivalente de baterías. Como estimador del estado de carga (SOC) se escoge un algoritmo de integración de amperios-hora. Este modelo es verificado experimentalmente utilizando una aplicación en tiempo real que corresponde a la demanda de potencia de un vehículo eléctrico. Los resultados de la comparación de la respuesta del modelo y del módulo probado muestran que el modelo no puede reproducir completamente el comportamiento dinámico del conjunto.

Con el objetivo de mejorar la respuesta dinámica del modelo se diseña un experimento de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) desarrollado durante esta investigación para probar módulos de baterías compuestos por muchas celdas. Por medio de esta prueba se obtuvo la impedancia del modelo en el dominio de la frecuencia. Esta impedancia se incluyó en el modelo desarrollado en Matlab/Simulink®. El nuevo modelo se validó experimentalmente obteniéndose unos resultados de simulación del comportamiento dinámico del módulo mejores que los obtenidos con el modelo probado inicialmente.

Debido a que los modelos multiceldas se presentan como una alternativa para modelar módulos de varias celdas, en este trabajo se considera este tipo de análisis, pero se incluye el estudio del efecto de la integración de las celdas y los circuitos de protección y control (que son indispensables en cualquier aplicación práctica). Como resultado de este estudio se demuestra que una celda individual no es la unidad funcional que permite modelar el comportamiento dinámico de un módulo de baterías comercial. Por lo que se propone un modelo basado en la unidad funcional denominada BFU que permite simular el comportamiento dinámico del módulo. El modelo propuesto presenta las ventajas de tener una carga computacional igual a la de los modelos basados en las técnicas de interrupción de corriente y tiene menos parámetros en comparación con los modelos multiceldas propuestos en la literatura científica.

6. CONCLUSIONES

En esta tesis doctoral se aborda el modelado y la caracterización funcional de los sistemas de almacenamiento de energía basados en conexiones serie de supercondensadores y módulos de baterías de iones de litio. Este estudio se centró en estas tecnologías debido a que son las que han experimentado los mayores desarrollos en los últimos años. Así mismo, su aplicación despierta interés desde el punto de vista eléctrico, gracias a la alta densidad de potencia que presentan los SCs y a la alta densidad de energía que ofrecen las baterías de iones de litio. Sin embargo, debido a su poca madurez tecnológica no hay modelos ampliamente aceptados que permitan modelar este tipo de sistemas de almacenamiento.

La dificultad de modelar sistemas electroquímicos radica en la complejidad de los procesos que suceden al interior de los elementos. Además, en el caso de SCs y baterías de iones de litio su baja tensión de funcionamiento hacen necesario la conexión serie y/o paralelo de varias unidades para poder obtener la tensión y corriente requeridas en la mayoría de las aplicaciones. La conexión de varias unidades de estos elementos hace necesario incluir de forma general sistemas de equilibrio de tensión (SCs) y sistemas de control y protección (baterías) que garanticen el funcionamiento seguro de los módulos. Por lo que un sistema de almacenamiento formado por la conexión de celdas individuales de SCs y baterías de iones de litio no solo cuenta con la complejidad de lo que sucede al interior de las celdas electroquímicas, sino que es un sistema resultante de la integración de todos los elementos que lo conforman.

En este trabajo de investigación se realiza el análisis del comportamiento de sistemas de almacenamiento utilizados en aplicaciones reales. Por esta razón se escogen como sistemas de prueba un conjunto de 6 SCs en serie de la marca Maxwell, y un módulo compuesto por 56 celdas de iones de litio de la marca Saft. El estudio se inicia con la comprobación experimental de los modelos utilizados por otros autores. Como resultado de esta comprobación se determina que los modelos basados en celdas individuales no permiten modelar de forma

precisa el comportamiento dinámico de conjuntos de SCs en serie y módulos de baterías de iones de litio en condiciones realistas, porque este tipo de modelos no tienen en cuenta la integración de las celdas con los elementos de protección y control que forman el conjunto.

Para desarrollar modelos que permitan reproducir el comportamiento dinámico de los sistemas estudiados, se escoge la técnica de la espectroscopia de impedancia electroquímica. Se utiliza esta técnica porque permite obtener de forma muy precisa la impedancia de un elemento electroquímico en un intervalo de frecuencia dado. Debido a las limitaciones de corriente del analizador de impedancia, es necesario diseñar un procedimiento experimental que permita ampliar el valor de corrientes de prueba hasta 150 A. De esta forma se pueden realizar las pruebas a la corriente de funcionamiento real del sistema de almacenamiento. A partir de los resultados de las pruebas de EIS se realizan los modelos que permiten reproducir el comportamiento dinámico de los sistemas bajo estudio.

Como resultado del estudio realizado y con el objetivo de mejorar los modelos existentes, se proponen modelos basados en unidades funcionales en lugar de celdas individuales para modelar sistemas de almacenamiento electroquímico formados por varias celdas. Tal como se demostró de forma experimental, este enfoque permite reproducir con mayor exactitud el comportamiento dinámico de este tipo de sistemas que los modelos propuestos por otros autores y analizados en el estado del arte. Gracias a la universalidad de las pruebas desarrolladas en esta tesis doctoral, este procedimiento puede ser aplicado a cualquier tecnología de almacenamiento electroquímico basado en módulos de celdas individuales. Por lo tanto, los modelos propuestos pueden ser utilizados para reproducir el comportamiento dinámico de sistemas de almacenamiento electroquímico en plataformas de simulación y también pueden formar parte de algoritmos de estimación del SOC y SOH, monitorización y/o control de la energía y/o potencia, tal como se planteó en los objetivos de la tesis.

7. APORTACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

7.1. APORTACIONES ORIGINALES

En esta tesis doctoral se presentan las siguientes aportaciones originales.

- A partir de medidas experimentales se ha demostrado que el comportamiento dinámico de sistemas de almacenamiento utilizados en aplicaciones reales formados por conexiones serie de supercondensadores y módulos de baterías de iones de litio no se puede reproducir por medio de modelos basados en las celdas individuales que los componen. Para modelar de forma precisa el comportamiento de estos dispositivos en aplicaciones prácticas es necesario considerar el efecto de la integración de las celdas individuales y los circuitos de equilibrio de tensión (SCs) y de los sistemas de protección y control (baterías).
- Se ha propuesto la modificación del método experimental basado en la técnica de EIS presentado en (Gauchia, 2009), para que pueda ser utilizado para modelar cadenas serie de supercondensadores y módulos de baterías de iones de litio. De esta manera se pueden probar en el laboratorio LEESS sistemas de almacenamiento de energía comerciales basados en celdas individuales de SCs y baterías utilizados en aplicaciones prácticas reproduciendo sus condiciones reales de funcionamiento.
- Se ha propuesto un nuevo modelo de conexiones serie de supercondensadores utilizadas comercialmente basado en la unidad funcional SCFU (supercapacitor functional unit) que permite reproducir de forma precisa el comportamiento dinámico de conexiones serie de SCs formadas por celdas individuales y circuitos de equilibrio de tensión activos.
- Se ha propuesto el enfoque original de simular la dependencia de la capacidad de un módulo de baterías de iones de litio con respecto de la

corriente y el tiempo por medio del condensador C . Este condensador se calcula a partir del parámetro α , que es determinado a partir de los resultados experimentales de las pruebas de interrupción de corriente. α refleja la variación de la tensión con respecto al tiempo, la corriente de prueba y el estado de carga. La introducción de este nuevo elemento en la topología del circuito permite tener en cuenta el comportamiento de la capacidad del módulo sin aumentar la complejidad del modelo.

- Se ha propuesto un modelo novedoso de módulos de baterías de iones de litio basado en la unidad funcional BFU (battery functional unit) que permite reproducir de forma precisa el comportamiento dinámico de módulos de baterías utilizados en aplicaciones reales.
- Se han propuesto procedimientos experimentales originales de modelado (según el conocimiento de la autora hasta la realización de esta memoria) que permiten obtener resultados que se corresponden con el comportamiento real de los sistemas de almacenamiento probados, porque se han diseñado pruebas que permiten reproducir las condiciones de tensión y corriente a las que funcionan estos sistemas en aplicaciones reales.

7.1.1. Publicaciones y proyectos de investigación

Los resultados obtenidos durante esta investigación se han materializado en las siguientes publicaciones.

Artículos en revistas indexadas

CASTANO S., GAUCHIA L., y J. SANZ. Effect of packaging on Supercapacitors String Modeling: Proposal of a Functional Unit Defined Around the Balancing Circuit. *Components, Packaging and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on*, 2013. DOI: 10.1109/TCPMT.2013.2252956.

CASTANO S., GAUCHIA L., VONCILA E., y SANZ J. Dynamical modeling procedure of a Li-ion battery pack suitable for real-time applications. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*. En revisión, enviado en julio de 2013.

Participación en congresos y conferencias

International Summer School EMR'2012. Modelling and Control Using Energetic Macroscopic Representation Application to Hybrid Electric Vehicles and Others. Comité Organizador. Universidad Carlos III de Madrid. Madrid, 25-27 Junio 2012.

GAUCHIA L., CASTANO S., y J. SANZ. New approach to supercapacitor testing and dynamic modeling. *Vehicle Power and Propulsion Conference 2010, Proceedings IEEE VPPC 2010*, Lille, France, September 1-3, 2010. DOI:10.1109/VPCC.2010.5729143.

GAUCHIA L., CASTANO S., y J. SANZ. Modelado eléctrico de baterías y pilas de combustible. *Seminario Anual de Automática y Electrónica Industrial SAAEI 2009*, Madrid, 1-3 Julio 2009.

Proyectos de investigación

Este trabajo se financió parcialmente con el proyecto “Desarrollo de un sistema de ensayo a elevadas corrientes para sistemas de almacenamiento electroquímico y pilas de combustible”. Este proyecto se desarrolló en conjunto con la empresa EIC SL. En este proyecto se diseñó la implementación de un sistema de pruebas modular que permitiera probar sistemas de almacenamiento electroquímico a los niveles de corriente y tensión requeridos en aplicaciones reales.

7.2. TRABAJOS FUTUROS

Como una nueva etapa de investigación se proponen los temas que se describen a continuación.

Ampliar los modelos propuestos incluyendo el efecto de la variación de la temperatura de los dispositivos estudiados.

Debido a que en el laboratorio LEESS es posible realizar ensayos en tiempo real, se pueden utilizar los modelos realizados para determinar qué tipo de algoritmos de estimación de estado de carga (SOC) y estimación de estado de

salud (SOH) son los que presentan los mejores resultados en el caso de aplicaciones dinámicas.

Estudiar la integración de sistemas híbridos de energía. Debido a que se cuenta con los equipos necesarios se pueden estudiar sistemas compuestos por módulos de baterías, cadenas serie de supercondensadores y pila de combustible. Este estudio podría incluir el análisis de la integración de los sistemas, determinar los algoritmos de gestión y control de la energía y/o potencia, optimización de la energía de la aplicación, y definir las configuraciones del sistema híbrido de acuerdo a las características de las aplicaciones.

Incluir en el laboratorio elementos reales, tales como motores acoplados, que permitan reproducir el efecto de la regeneración (aporte de energía al sistema de almacenamiento por parte de la aplicación). Con el objetivo de estudiar sus efectos en los sistemas de almacenamiento electroquímico.

8. BIBLIOGRAFIA

ABU-SHARKH, S. y DOERFFEL, D. Rapid test and non-linear model characterization of solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 130, no.1, pp. 266–274, 2004.

ANDRE, D., MEILER, M., STEINER, K., WALZ, H., SOCZKA-GUTH, T., y SAUER, D. U. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5334-5341, 2011.

ANDRE, D., MEILER, M., STEINER, K., WIMMER, C., SOCZKA-GUTH, T., y SAUER, D. U. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling. *Journal of Power Sources*, vol. 196, no.12, pp. 5349-5356. 2011.

ANDREA, D. *Battery Management Systems for Large Lithium Ion Battery Packs*. Artech House, Boston, 2010.

ATCITY, S. *Electrochemical Capacitor Characterization for Electric Utility Applications*. Doctoral Thesis, Virginia Polytechnic Institute, 2006.

BARRADE, P. Series Connection of Supercapacitors: Comparative Study of Solutions for the Active equalization of the Voltages. *Electrimacs 2002, 7th International Conference on Modeling and Simulation of Electric Machines, Converters and Systems*, Ecole de Technologie Supérieure (ETS), Montréal, Canada, August 2002.

BARRADE, P., PITTET, S., y RUFER, A. Series connection of supercapacitors, with an active device for equalizing the voltages. *PCIM2000 Power Conversion and Intelligent Motion*, Nürnberg, Germany. 2000

BARSOUKOV, E., y MACDONALD, J., ROSS (ed.). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2005.

BAUMAN, J., y KAZERANI, M. A. Comparative Study of Fuel Cell-Battery, Fuel Cell-Ultracapacitor, and Fuel Cell-Battery-Ultracapacitor Vehicles. *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, vol. 57, no. 2, pp. 760-769, 2008.

BECKER, H.L. *Low voltage electrolytic capacitor*. US Patent 2.800.616, 1957.

BROUSSELY, M., y PISTOIA, G. (ed.). *Industrial applications of batteries: from cars to aerospace and energy storage*. Elsevier, 2007.

BULLER, S., KARDEN, E., KOK, D., y DE DONCKER, R.W. Modeling the Dynamic Behavior of Supercapacitors Using Impedance Spectroscopy. *Industrial Applications, IEEE Transactions on*, vol. 38, no. 6, pp. 1622-1626, 2002.

BULLER, S., THELE, M., DE DONCKER, R. W. A. A., y KARDEN, E. Impedance-based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications. *Industrial Applications, IEEE Transactions on*, vol. 41, no. 3, pp.742-747, 2005.

BURKE, A. R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, vol. 53, no 3, pp. 1083-1091, 2007.

BURKE, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power sources*, vol. 91, no.1, pp.37-50, 2000.

CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. DIRECTIVA 2002/95/CE. 2005. Sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos.

CONWAY, B. E. *Electrochemical supercapacitors- Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer, New York, 1999.

CONWAY, B. E.; y PELL, W. G. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 7, no 9, pp. 637-644, 2003.

COOPER, K. y SMITH, M. Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources*, vol. 160, no. 1, pp. 1088-1095, 2006.

CUN, J.P., J.N. FIORINA, M. FRAISSE, y H. MABOUX. The Experience of a UPS Company in Advanced Battery Monitoring. *18th Telecommunications Energy Conference, INTELEC '96*, pp.646-653, 1996.

CHAN, C. C. The state of the art of electric, hybrid, and fuel cell vehicles. *Proceedings of the IEEE*, vol. 95, no 4, pp. 704-718, 2007.

CHAN H.L., y SUTANTO D. A New Battery Model for use with Battery Energy Storage Systems and Electric Vehicles Power Systems. *Power Engineering Society Winter Meeting*, vol. 1, pp. 470 - 475, 2000.

CHEN, H., CONG, T. N., YANG, W., TAN, C., LI, Y., y DING, Y. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, vol. 19, no.3, pp. 291-312, 2009.

CHEN, M., y RINCON-MORA, G.A. Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I-V Performance. *Energy Conversion, IEEE Transaction on*, vol. 21, no. 2, pp. 504-511, 2006.

DAI, H., WEI, X., SUN, Z., WANG, J., y GU, W. Online cell SOC estimation of Li-ion battery packs using a dual time-scale Kalman filtering for EV applications. *Applied Energy*, vol. 1, no. 95, pp. 227-237, 2012.

DAVID, L., y THOMAS, B. R. *Handbook of batteries*. McGraw-Hill. 2001.

DELL, R.M., y RAND, D.A.J. Energy storage- a key technology for global sustainability. *Journal of Power Sources*, vol. 100, no. 1, pp.2-17, 2001.

DIAB, Y., VENET, P., y ROJAT, G. Comparison of the Different Circuits Used for Balancing the Voltage of Supercapacitors: Studying Performance and Lifetime of Supercapacitors. *ESSCAP'06*, Lausanne, Switzerland, November 2006.

DOUGAL, R.A., LIU, S., y WHITE, R. E. Power and Life Extension of Battery-Ultracapacitor Hybrids”, *Components and packaging technologies, IEEE Transactions on*, vol.25, no.1, pp.120-131, 2002.

DUBARRY, M., y LIAW B. Y. Development of a universal modeling tool for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 174, p 856-860, 2007.

DUBARRY, M., VUILLAUME, N., y LIAW, B. Y. From single cell model to battery pack simulation for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 186 no.2, pp. 500-507. 2009.

E. I. Administration. International energy outlook. Report DOE/EIA-0484, Department of Energy, U.S.A, May 2009.

EVANS, A., STREZOV, V., y EVANS, T. J. Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 6, pp. 4141-4147. 2012.

FRACKOWIAK, E. y BEGUIN, F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon*, vol. 40, no 10, pp. 1775-1787, 2002.

FRENZEL, B., KURZWEIL, P., y RÖNNEBECK, H. Electromobility concept for racing cars based on lithium-ion batteries and supercapacitors. *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 12, pp. 5364-5376, 2011.

GAUCHIA, L. *Nonlinear dynamic per-unit models for electrochemical energy systems. Application to a hardware-in-the-loop simulation*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Universidad Carlos III de Madrid, Diciembre 2009.

GAUCHIA, L., CASTAÑO, S., SANZ, J. New approach to supercapacitor testing and dynamic modeling. *Vehicle Power and Propulsion Conference 2010, Proceedings IEEE VPPC, 2010*. Lille, France, September 1-3, 2010.

HALPER, M. S. y ELLENBOGEN, J. C. Supercapacitor: A Brief Overview, 2006 [consulta 10-01-2014]. Disponible en: <http://www.mitre.org>.

HE, H., XIONG, R., ZHANG, X., SUN, F., y FAN, J. State-of-charge estimation of the lithium-ion battery using an adaptive extended Kalman filter based on an improved Thevenin model. *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, vol. 60, no. 4, pp. 1461-1469, 2011

HE, H., XIONG, R., GUO, H., y LI, S. Comparison study on the battery models used for the energy management of batteries in electric vehicles. *Energy Conversion and Management*, vol. 64, pp.113-121, 2012.

HU, Y., YURKOVICH, S., GUEZENNEC, Y. y YURKOVICH, B.J. A technique for dynamic battery model identification in automotive applications using linear parameter varying structure. *Control Engineering Practice*, vol. 17, no. 10, pp. 1190-1201, 2009.

JOSSEN, A. Fundamentals of battery dynamics. *Journal of Power Sources*, vol. 154, no 2, pp. 530-538, 2006.

KARDEN, E., BULLER, S., y DE DONCKER, R. W. A frequency-domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources. *Electrochimica Acta*, vol. 47, no 13, pp. 2347-2356, 2002.

KHALIGH, A., y LI, Z. Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles: State of the Art. *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, vol.59, no.6, July 2010, pp.2806-2814.

KIM, J., SHIN, J., CHUN, C., y CHO, B. H. Stable configuration of a Li-ion series battery pack based on a screening process for improved voltage/SOC balancing. *Power Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 27, no.1, pp. 411-424, 2012.

KIM, T, QIAO, W. y QU, L. Online state of charge and electrical impedance estimation for multicell lithium-ion batteries. *Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC), 2013 IEEE*, pp.1-6, 16-19 June 2013.

KIM, T., y QIAO, W. A hybrid battery model capable of capturing dynamic circuit characteristics and nonlinear capacity effects. *Energy Conversion, IEEE Transactions on*, vol. 26, no 4, pp. 1172-1180, 2011.

KÖTZ, R., y CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, vol. 45, no 15, pp. 2483-2498, 2000.

GAO, L., LIU, S., y DOUGAL, R.A. Dynamic Lithium-Ion Battery Model for System Simulation. *Components and packaging technologies, IEEE Transactions on*, vol. 25, no. 3, pp. 495-505, 2002.

LAJNEF, W., VINASSA, J. M., BRIAT, O., AZZOPARDI, S., y WOIRGARD, E. Characterization methods and modeling of ultracapacitors for use as peak power sources. *Journal of Power Sources*, vol. 168, no.2, pp. 553-560, 2007.

LEVI, M. D., GAMOLSKY, K., AURBACH, D., HEIDER, U., y OESTEN, R. On electrochemical impedance measurements of Li_xCoO_2 , $\text{2NiO} \cdot 8\text{O}_2$ and Li_xNiO_2 intercalation electrodes. *Electrochimica Acta*, vol. 45, no.11, pp. 1781-1789, 2000.

LUKIC, S. M., CAO, J., BANSAL, R. C., RODRIGUEZ, F., y EMADI, A. Energy storage systems for automotive applications. *Industrial electronics, IEEE Transactions on*, vol. 55, no.6, pp. 2258-2267. 2008.

MAHER, R. High reliability backup for telecommunications using ultracapacitors. *IEEE Telecommunications Energy Conference, 2004. INTELEC 2004. 26th Annual International*, pp. 623-62, 2004.

MAREI, M. I., SAMBORSKY, S. J., LAMBERT, S. B., y SALAMA, M. M. A. On the characterization of ultracapacitor banks used for HEVs. *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, 2006. VPPC'06*. pp. 1-6, 2006.

MAXWELL TECHNOLOGIES INC. Integration Kit Ultracapacitor Cells. User Manual, 2009

MAXWELL TECHNOLOGIES INC. MAXWELL PRODUCTS. [consulta: 16-10-2013]. Disponible en: <http://www.maxwell.com>.

MILLER, J.R., y BURKE, A. F. Electric vehicle capacitor test procedures manual. Idaho National Engineering Laboratory, US Department of Energy, DOE/ID-10491, October 1994.

MOMMA, T., MATSUNAGA, M., MUKOYAMA, D., y OSAKA, T. AC impedance analysis of lithium ion battery under temperature control. *Journal of Power Sources*, vol. 216, pp. 304-307. 2012.

MONTARU, M., y PELISSIER, S. Frequency and temporal identification of a lithium polymer battery model using fractional impedance. *Oil & Gas Science and Technology–Revue de l’Institut Français du Pétrole*, vol. 65, no.1, pp. 67-78, 2010.

MOTOR PASION FUTURO. Chevrolet Volt, Top 10 de los coches innovadores [consulta 25-09-2013]. Disponible en: <http://www.motorpasionfuturo.com>

NAIR, N.C., y GARIMELLA, N. Battery energy storage systems: Assessment for small-scale renewable energy integration. *Energy and Buildings*, vol. 42, pp. 2124-2130, 2010.

NELSON, R.F. Power requirements for batteries in hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, vol. 91, p 2-26, 2000.

NISHI, Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, vol. 100, no 1, pp. 101-106, 2001.

OGATA, K. *Ingeniería de control moderna*, (2ª ed.) (Trad. B. A. Fabian-Frankel). Prentice-Hall Hispanoamericana, México, 1993.

ORTEGA, M., *Energías Renovables*. Thomson Paraninfo, 2002

ORTEGA, M., *Guía práctica de energías renovables y eficiencia energética*. Cámara de Comercio de Granada, 2005.

ORTUZAR, M., MORENO, J. y DIXON, J. Ultracapacitor-based auxiliary Energy System for an Electric Vehicle: Implementation and Evaluation. *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol. 54, no. 4, 2007

PANDOLFO, A. G.; y HOLLENKAMP, A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of power sources*, vol. 157, no 1, pp. 11-27, 2006.

PELL, W. G., y CONWAY, B. E. Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, no 1, pp. 121-133, 2001.

PELL, W. G., y CONWAY, B. E. Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, vol. 63, no 2, pp. 255-266, 1996.

PILLER, S., PERRIN, M., y JOSSEN, A. Methods of state-of-charge determination and their applications. *Journal of Power Sources*, vol. 96, no. 1, pp. 113-120, 2001.

PLETT, G. L. Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 1. Background. *Journal of Power Sources*, vol. 134, no 2, pp. 252-261, 2004.

PLETT, G. L. Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 2. Modeling and identification. *Journal of Power Sources*, vol. 134, no 2, pp. 262-276, 2004.

PLETT, G. L. Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs: Part 3. State and parameter estimation. *Journal of Power Sources*, vol. 134, no 2, pp. 277-292, 2004.

PUPIM, A., SADAIO, C., YAMANAKA, H., y BENEDETTI, V. Preparation and Characterization of Immunosensors for Disease Diagnosis. *Biosensors for Health, Environment and Biosecurity*. ISBN: 978-953-307-443-6, DOI: 10.5772/17265, 2011 [consulta: 08-10-2013]. Disponible en: www.intechopen.com/books/

QU, D., y SHI, H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, vol. 74, pp. 99-107, 1998.

RAFIK, F., GUALOUS, H., GALLAY, R., CRAUSAZ, A., y BERTHON, A., Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling. *Journal of Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 928-934, 2007

RAO, V., SINGHAL, G., KUMAR, A. y NAVET, N. Battery modeling for embedded systems. *In Proc. 18th Int. Conf. VLSI Design*, pp. 105-110, 2005.

RIGHTMIRE, R.A. Electrical energy storage apparatus. US Patent 3.288.641, 1966.

ROOT, M. *The TAB Battery Book: An In-depth Guide to Construction, Design, and Use*. McGraw Hill Professional. 2011.

SAFT. PRODUCTS AND MARKETS [consulta 05-09-2013]. Disponible en: <http://www.safbatteries.com/>.

SCROSATI, B., y GARCHE, J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, vol. 195, no 9, pp. 2419-2430, 2010.

SHAFIEL, A. MOMENI, A., y WILLIAMSON, S. Battery Modeling Approaches and Management Techniques for Plug-in Hybrid Electric Vehicles. *Vehicle Power and Propulsion Conference, VPPC'11*, pp. 1-5, 2011.

SHARMA, P. y BHATTI, T. S. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, vol. 51, no 12, pp. 2901-2912, 2010.

SIKHA, G., WHITE, R., y POPOV, B. A mathematical model for a Lithium-Ion Battery/Electrochemical Capacitor Hybrid System. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, no. 8, pp. 1682 - 1693, 2005.

SINGO, T. A., MARTINEZ, A., y SAADATE, S. Using ultracapacitors to optimize energy storage in a photovoltaic system. *En Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion, 2008. SPEEDAM 2008*. International Symposium on, IEEE, 2008. pp. 229-234.

SMITH, K., RAHN, C., y WANG, C. Model-Based Electrochemical Estimation and Constraint Management for Pulse Operation of Lithium Ion Batteries. *Control Systems Technology, IEEE Transactions on*, vol.18, no.3, pp.654-663, 2010

SOLARTRON. *1260 Impedance/Gain-phase Analyzer*. Operating Manual. 1996

SRITHORN, P., ATEN, M., y PARASHAR, R. Series Connection of Supercapacitor Modules for Energy Storage. *IEEE Conference on Power Electronics, Machines and Drives*, March, 2006.

TUITE, D. *Innovators Tackle R, L, and C To Enhance The Fundamental Building Blocks* [consulta 09-10-2013]. Disponible en: <http://www.electronicdesing.com/>

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA. *Curso de Electroquímica, Nociones de bioelectroquímica*. [consulta: 05-12-2013]. Disponible en: <http://docencia.udea.edu.co/>

UZUNOGLU, M., y ALAM, M.S. Dynamic Modeling, Design, and Simulation of a Combined PEM Fuel Cell and Ultracapacitor System for Stand-Alone Residential Applications. *Energy Conversion, IEEE Transactions on*, vol. 21, no. 3, pp. 767-775, 2006.

VAZQUEZ, S., LUKIC, S.M., GALVAN, E., FRANQUELO, L.G., y CARRASCO, J.M. Energy Storage Systems for Transport and Grid Applications. *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, vol.57, no.12, pp. 3881-3895, 2010.

VETTER, J. NOVÁK, P., WAGNER, M.R. VEIT, C., MÖLLER, K.C., BESENHARD, J.O., WINTER, M., WOHLFAHRT-MEHRENS, M., VOGLER, C., y HAMMOUCHE, A. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, vol. 147, no. 1, pp. 269-281, 2005.

WAKIHARA, M., y YAMANOTO, O. *Lithium Ion Batteries*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

WIMA. Technical Info. [consulta: 20-11-2013]. Disponible en: <http://www.wima.com/>

WRIGHT, R. B.; MURPHY, T. C. *Characterization of carbon-based electrochemical capacitor technology from Maxwell Energy Products, Inc.* Lockheed Martin Idaho Technologies Co., Idaho National Engineering and Environmental Lab., Idaho Falls, ID (United States), 1998.

WU, M. S., LIN, C. Y., WANG, Y. Y., WAN, C. C., y YANG, C. R. Numerical simulation for the discharge behaviors of batteries in series and/or parallel-connected battery pack. *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 3, pp. 1349-1357, 2006.

ZHANG, J., CI, S., SHARIF, H., y ALAHMAD, M. Modeling discharge behavior of multicell battery. *Energy Conversion, IEEE Transactions on*, vol. 25, no. 4, pp. 1133-1141, 2010.

ZHANG, S. S.; XU, K.; y JOW, T. R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, vol. 49, no 7, pp. 1057-1061, 2004.

ZHU, W., PAYNE, R., NELMS, R., y TATARCHUK, B. Equivalent circuit elements for PSpice simulation of PEM stacks and pulse load. *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 1, pp. 197-206, 2008.